

SÉRIE A, N° 243.
N° D'ORDRE
872.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Raoul VARET.

- 1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU MERCURE.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 mars 1896, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président*.

LIPPMANN,

DITTE,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896



SÉRIE A, N° 245.

N° D'ORDRE

872.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Raoul VARET.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU MERCURE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 mars 1896, devant la Commission d'Examen.



MM. TROOST, *Président*.

LIPPMANN,

DITTE,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
	HERMITE	Algèbre supérieure.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs.	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD	Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints..	JOLY.....	Chimie.
	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR BERTHELOT,

SÉNATEUR,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

Hommage respectueux.

RAOUL VARET.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

COMBINAISONS DU MERCURE.

INTRODUCTION.

Ce Travail, consacré à l'étude des principaux sels de mercure et des combinaisons du cyanure mercurique avec les sels des métaux alcalins, alcalino-terreux, etc., est divisé en deux Parties.

I. Dans la première, je détermine les chaleurs de formation et de métamorphose des sels de mercure les plus importants. Ces réactions ont été l'objet de nombreuses mesures, mais les résultats obtenus par les divers savants qui se sont occupés successivement de cette question sont très divergents.

Jusque dans ces dernières années, on admettait les valeurs déterminées par M. Thomsen, à l'aide d'une méthode dans laquelle il utilisait comme réaction calorimétrique la réduction par l'acide sulfureux de l'azotate mercurieux à l'état de mercure métallique.

De ces expériences, ce savant déduisit, en particulier pour la chaleur de formation de HgI^2 rouge cristallisé à partir des éléments pris dans leur état actuel, la valeur 34^{Cal} , 31, et pour HgBr^2 solide, à partir des composants liquides, le nombre 50^{Cal} , 55.

En 1888, M. Nernst détermina directement la chaleur de formation du bromure mercurique avec le brome et le mercure libres, et obtint la valeur $40^{\text{Cal}},5$, qui diffère de la précédente de $10^{\text{Cal}},05$; il en déduisit pour HgI^2 rouge cristallisé $24^{\text{Cal}},3$.

A la même époque, Thomsen calcula la chaleur d'ioduration du mercure, en traitant l'azotate mercurieux d'abord par une solution d'iodure de potassium en excès. Il se produit entre les sels en présence une double décomposition complète qui engendre de l'azotate de potassium et de l'iodure mercurieux précipité. Ce dernier sel est décomposé par l'excès d'iodure alcalin en mercure métallique précipité et iodure mercurique qui se dissout.

Puis, ce savant répétait la même expérience, mais cette fois en additionnant la solution d'iodure de potassium d'iode en excès. Tout le mercure est alors transformé en iodure. La différence des valeurs obtenues dans ces deux essais permet de calculer la chaleur de combinaison de l'iode avec le mercure, en y joignant la chaleur de dissolution de l'iode et celle de l'iodure de mercure dans l'iodure de potassium ainsi que l'effet thermique correspondant à la différence, dans les deux essais, des actions réciproques qui s'exercent entre les sels dissous. M. Thomsen obtint ainsi, pour la formation de HgI^2 rouge cristallisé, la valeur $+25^{\text{Cal}},64$, résultat qu'il ne donna que comme une première approximation et qui diffère de $1^{\text{Cal}},34$ de celui déduit par M. Nernst de ses expériences.

Les chaleurs de bromuration et d'ioduration du mercure étant connues, on peut déduire aisément de l'une ou de l'autre, à l'aide des chaleurs de neutralisation des acides bromhydrique et iodhydrique par l'oxyde mercurique, l'effet thermique qui accompagne la formation de ce dernier. Mais, suivant que dans les calculs on emploie, pour les données auxiliaires, les mesures de M. Ber-

thelot ou celles de M. Thomsen, on déduit pour ce phénomène :

Des expériences de M. Nernst, les	
nombres	+ 21 ^{Cal} ,5 et + 20 ^{Cal} ,7
De celles de M. Thomsen, les va-	
leurs	+ 21 ^{Cal} ,84 et + 22 ^{Cal} ,0

J'ajouterai que, tout en employant les mêmes données auxiliaires (mesurées par M. Thomsen), ces deux expérimentateurs obtinrent, pour les chaleurs de formation des chlorure, iodure et oxyde mercurieux, des valeurs différant de près de + 3^{Cal}.

Ces faits montrent combien il était nécessaire d'instituer de nouvelles expériences afin de faire disparaître dans la limite du possible les discordances qui existaient encore dans la Thermochimie des sels de mercure et lui donner ainsi toute la rigueur dont elle est susceptible.

Enfin, je rappellerai qu'on ne possédait aucune donnée thermique relative aux sulfates, nitrates, picrate de mercure.

C'était là une lacune regrettable et qu'il était utile de combler. Les résultats que j'ai obtenus m'ont permis de traiter certains problèmes de Mécanique chimique des plus intéressants, tels que la discussion thermochimique de la dissociation par l'eau du sulfate et de l'azotate mercurique, et l'étude des déplacements réciproques entre les acides cyanhydrique, chlorhydrique, sulfurique, azotique et picrique opposés les uns aux autres vis-à-vis des oxydes de mercure.

II. Les sels de mercure, en s'unissant aux sels métalliques, fournissent un nombre considérable de produits d'addition que l'on peut ranger en deux groupes :

Les uns, résultant de l'union de sels dérivés d'un même

élément électronégatif; tels sont les chlorures doubles (chloromercurates), les iodures doubles (iodomercurates), etc.;

Les autres, au contraire, engendrés par la combinaison de sels dérivés de radicaux négatifs différents.

Parmi ces derniers, les combinaisons du cyanure de mercure avec les chlorures, les bromures, les iodures, etc., présentent un intérêt particulier par les discussions auxquelles prête leur constitution.

En effet, le cyanure de mercure, en agissant sur les chlorures métalliques, les bromures, les iodures, etc., fournit des combinaisons du type $2\text{HgCy}^2.\text{MR}^2.n\text{H}^2\text{O}$, composés que l'on peut encore obtenir en dissolvant du chlorure, du bromure ou de l'iodure de mercure dans une solution de cyanure double, mercurico-potassique, mercurico-sodique, etc.

Ce dernier mode de préparation a porté Geuther à les considérer comme des combinaisons d'un double cyanure avec un sel de mercure (GEUTHER, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 241). Ainsi, on aurait, dans le cas du chlorocyanure de mercure et de potassium,



Cette manière de voir semble corroborée par la façon dont ces corps se comportent en présence des acides les plus faibles qui les décomposent et en dégagent de l'acide cyanhydrique même à froid, alors que ces mêmes acides n'agissent pas sur le cyanure de mercure dans les mêmes conditions.

De son côté, Caillot (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. XVII) arrive à la même conclusion pour le bromocyanure de potassium; il a observé, en effet, que l'acide azotique étendu décompose ce corps en acide cyanhydrique, azotate de potassium, bromure et cyanure de mercure; c'est

le cyanure de potassium qui fournit l'acide cyanhydrique qui est mis en liberté. Si, à cette liqueur, on ajoute, après l'action de l'acide azotique, une nouvelle quantité de bromure de potassium, il se dégage une nouvelle quantité d'acide cyanhydrique, parce qu'il s'est formé une nouvelle dose du sel triple qui a été décomposé comme précédemment.

Le même chimiste a également constaté que, quand on chauffe ce corps dans un creuset fermé, il fond d'abord, puis il se décompose et il reste du bromure de potassium, du cyanure de potassium et du charbon.

Enfin j'ajouterai que l'examen des données thermochimiques conduit à cette conclusion que les iodycyanures sont probablement des sels triples, tandis que les chlorocyanures et les bromocyanures sont plutôt des sels doubles.

On voit par cet exposé que les données relatives à la constitution des bromocyanures et des chlorocyanures étaient contradictoires. Quant aux iodycyanures, leur constitution était loin d'être établie sur des bases solides.

Ces constatations m'ont engagé à instituer les expériences qui font l'objet de la seconde Partie de mon travail.

Je détermine d'abord les principales données thermiques relatives aux combinaisons du cyanure de mercure avec les chlorures, les bromures, les iodures et les cyanures des métaux alcalins, alcalino-terreux, etc. Ce qui m'oblige à reprendre au préalable l'étude chimique de ces composés. Je suis ainsi conduit à définir les conditions les plus avantageuses de leur production et à rectifier les formules proposées pour certains de ces corps.

J'ai dû aussi, pour compléter les diverses séries de sels que j'étudiais, préparer un certain nombre de combinaisons nouvelles.

Je cherche ensuite des réactifs qui permettent, au sein d'une dissolution, de distinguer le cyanogène uni au mercure du même radical combiné aux métaux alcalins, aux métaux alcalino-terreux, au zinc et au cadmium.

C'est dans ce but que j'étudie, d'une façon méthodique :

1° L'action sur les principaux cyanures de l'acide picrique et des picrates (Hlasiwetz a en effet montré que, dans ces conditions, le cyanure de potassium donne des matières colorantes rouges, isopurpurates);

2° Les réactions qui s'exercent entre les cyanures métalliques et les sels de cuivre.

J'examine aussi, mais à un point de vue général, l'action sur les cyanures solubles des principaux sels solubles des métaux à cyanures insolubles (nickel, cobalt, zinc, manganèse).

Dans un dernier Chapitre, j'applique tous ces résultats, ainsi que les données thermiques déterminées au début de cette seconde Partie, à l'étude de la constitution des dissolutions obtenues en opposant au cyanure de mercure les principaux sels des métaux alcalins, alcalino-terreux, etc.

Ce Travail a été exécuté dans le laboratoire de M. Berthelot au Collège de France; je suis heureux d'adresser ici à ce maître illustre mes remerciements pour sa bienveillance.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LES ÉLÉMENTS.

I. — IODURE MERCURIQUE.



Pour mesurer la chaleur de formation de l'iodure mercurique, j'ai employé huit procédés différents.

1. Tout d'abord, j'ai mis à profit la propriété que possède le mercure de se dissoudre dans une solution concentrée d'iodure de potassium ioduré; dissolution qui peut être rendue assez rapide par une trituration énergique du mercure.

Voici comment j'ai opéré :

Au centre d'un calorimètre de platine de 600^{cc}, à soudures autogènes afin d'éviter la présence de l'or, on place un tube à réaction en verre de 60^{cc} de capacité environ, à fond rond très résistant. A un centimètre de l'extrémité inférieure de ce tube, on a soufflé, latéralement, deux ampoules minces qui pourront être brisées aisément afin de permettre de diluer le contenu du tube dans l'eau du calorimètre de platine. Ce dernier contient 500^{cc} d'eau distillée et celui en verre un certain volume d'une solution concentrée d'iodure de potassium $3\text{KI} = 550^{\text{cc}}$ additionnée d'un certain poids d'iode. Quand le système est en équilibre de température, on note comme à l'ordinaire la marche du thermomètre pendant quinze minutes, puis on introduit dans le calorimètre interne un poids déterminé de mercure que l'on triture vivement. La température s'élève; quand on juge qu'un poids suffisant de mercure

a été dissous et que l'ascension du thermomètre se ralentit, on casse les ampoules latérales du calorimètre de verre afin de diluer son contenu dans l'eau du calorimètre de platine. On prend bien soin que la totalité du mercure non attaqué reste dans le fond du calorimètre de verre. L'expérience terminée, ce mercure sera recueilli, lavé, séché dans le vide et pesé. Le poids total du mercure introduit au début étant connu, on en déduira par différence la quantité de métal qui est entrée en combinaison. L'effet thermique mesuré dans ce premier essai comprend la chaleur dégagée par la dissolution du mercure dans la solution iodurée, moins la chaleur absorbée par la dilution de la liqueur ainsi engendrée.

Cette dernière est mesurée dans une seconde expérience. La somme de ces quantités fournit la chaleur de dissolution du mercure dans l'iodure de potassium ioduré en solution étendue. On mesure ensuite les chaleurs de dissolution dans l'iodure de potassium, de l'iodure mercurique rouge cristallisé et de l'iode libre, dissous successivement, et dans les mêmes conditions. On possède alors toutes les données nécessaires au calcul de la chaleur de formation de l'iodure mercurique rouge à partir des éléments pris dans leur état actuel.

J'ai fait un grand nombre de déterminations dans lesquelles les poids de mercure dissous ont varié de 2^{gr} à 4^{gr}. Je ne rapporterai que celles qui ont été exécutées dans les meilleures conditions.

A. Poids de mercure = 3 ^{gr} ,4460; iode = 9 ^{gr} ,53; solution KI.....	= 41 ^{cc} ,3
Hg liq. + 4,36 I diss. + 13,1 KI diss.	
= Hg I ² diss. + 2,36 I diss. + 13,1 KI diss. dégage....	+ 30 ^{Cal} ,8
B. Poids de mercure = 3 ^{gr} ,4400; iode = 9 ^{gr} ,53; solution KI.	= 41 ^{cc} ,3
Hg liq. + 4,36 I diss. + 13,1 KI diss.	
= Hg I ² diss. + 2,36 I diss. + 13,1 KI diss. dégage....	+ 30 ^{Cal} ,6

C. Poids de mercure = 3 ^{gr} ,5000; iode = 9 ^{gr} ,53; solution KI.....	= 41 ^{cc} ,3
Hg liq. + 4,1 I diss. + 13 KI diss.	
= Hg I ² diss. + 2,1 I diss. + 13 KI diss. dégage....	+ 31 ^{Cal} ,3
D. Poids de mercure = 4 ^{gr} ,0000; iode = 12 ^{gr} ,7; solution KI.....	= 50 ^{cc}
Hg liq. + 5 I diss. + 13,6 KI diss.	
= Hg I ² diss. + 3 I diss. + 13,6 KI diss. dégage....	+ 30 ^{Cal} ,75
E. Poids de mercure = 4 ^{gr} ,0055; iode = 12 ^{gr} ,7; solution KI.....	= 50 ^{cc}
Hg liq. + 5 I diss. + 13,6 KI diss.	
= Hg I ² diss. + 3 I diss. + 13,6 KI diss. dégage....	+ 30 ^{Cal} ,9

De ces expériences on déduit comme moyenne générale:

$$\text{Hg liq.} + n \text{ I diss.} + m \text{ K diss.} \\ = \text{Hg I}^2 \text{ diss.} + (n - 2) \text{ I diss.} + m \text{ KI diss. dégage.} + 30^{\text{Cal}}, 9$$

A la même température et dans les mêmes conditions, j'ai trouvé que :

$$\begin{aligned} \text{La dissolution de I}^2 \text{ dans 13 KI étendu absorbait.} & - 0^{\text{Cal}}, 2 \\ \text{La dissolution successive de Hg I}^2 \text{ rouge cristallisé} \\ \text{dans 13 KI étendu + 3 I dissous dégageait.....} & + 5^{\text{Cal}}, 6 \end{aligned}$$

De toutes ces expériences, on déduit :

$$\begin{aligned} \text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} &= \text{Hg I}^2 \text{ rouge cristallisé dégage.} + 25^{\text{Cal}}, 1 \\ \text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} &= \text{Hg I}^2 \text{ jaune.....} + 22^{\text{Cal}}, 1 \end{aligned}$$

2. Les autres déterminations que j'ai effectuées en vue de mesurer la chaleur de formation de l'iodure mercurique sont basées sur l'emploi des réactions suivantes :

a. On fait agir, sur un sel mercurieux, un excès d'iodure de potassium dissous. Il se produit d'abord, entre les sels en présence, une double décomposition complète, qui engendre le sel de potassium dissous correspondant au sel de mercure employé et de l'iodure mercurieux précipité.

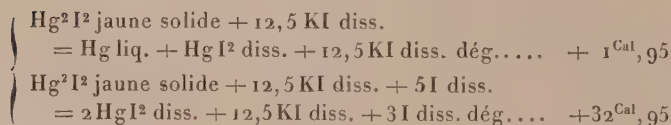
Ce dernier sel est décomposé par l'excès d'iodure alcalin en mercure métallique précipité et iodure mercurique qui se dissout.

b. Dans un second essai, on emploie la même solution d'iodure alcalin, mais additionnée d'iode; dans ce cas, tout le mercure est transformé en iodure mercurique.

En tenant compte de la chaleur de dissolution de l'iode dans l'iodure de potassium étendu et des actions réciproques qui s'exercent entre les sels dissous, on peut calculer rigoureusement la chaleur de combinaison du mercure avec l'iode, à partir des composants pris dans leur état actuel.

J'ai mis cette méthode en œuvre de sept façons différentes en mettant en expérience les iodure, bromure, chlorure, sulfate, nitrate et acétate mercurieux : sels que j'ai obtenus dans un grand état de pureté. Je donnerai les modes de préparation et les analyses des produits qui ont servi à mes mesures calorimétriques dans les parties de ce travail qui sont consacrées à l'étude particulière de ces composés. Voici les résultats que j'ai obtenus. Ils représentent la moyenne de plusieurs déterminations concordantes.

A.



La différence ($32^{\text{Cal}},95 - 1^{\text{Cal}},95 = 31^{\text{Cal}},0$) des effets thermiques mesurés dans ces deux essais correspond à la formation d'une molécule de biiodure de mercure dissous à partir du mercure liquide et de l'iode dissous. Sachant que la dissolution de l'iode dans l'iodure de potassium absorbe $-0^{\text{Cal}},2$ pour une molécule I^2 et que la dissolution successive d'une molécule d'iodure mercurique

dans les mêmes conditions dégage $+5^{\text{Cal}},6$, on aura, en désignant par x la chaleur de formation d'une molécule d'iodure de mercure à partir des composants pris dans leur état actuel :

$$x = 32^{\text{Cal}},95 - 1^{\text{Cal}},95 - 5^{\text{Cal}},6 - 0^{\text{Cal}},2 = 25^{\text{Cal}},2,$$

d'où

$$\text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} = \text{HgI}^2 \text{ rouge cristallisé dégage...} + 25^{\text{Cal}},2$$

B.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg}^2 \text{Cl}^2 \text{ sol.} + 12,5 \text{ KI diss.} \\ = \text{Hg liq.} + \text{HgI}^2 \text{ diss.} + 10,5 \text{ KI diss.} \\ \quad + 2 \text{ KCl diss. dégage...} + 20^{\text{Cal}},4 \\ \text{Hg}^2 \text{Cl}^2 \text{ sol.} + 12,5 \text{ KI diss.} + 5 \text{ I diss.} \\ = 2 \text{ HgI}^2 \text{ diss.} + 3 \text{ I diss.} + 10,5 \text{ KI diss.} \\ \quad + 2 \text{ KCl diss. dégage...} + 51^{\text{Cal}},5 \\ \text{Différence des actions réciproques des sels dis-} \\ \text{sous dans les deux essais...} + 0^{\text{Cal}},1 \end{array} \right.$$

En utilisant les mêmes données auxiliaires que dans le cas précédent, on aura

$$x = 51^{\text{Cal}},5 - 20^{\text{Cal}},4 - 5^{\text{Cal}},6 - 0^{\text{Cal}},2 = 0^{\text{Cal}},1,$$

d'où l'on déduit

$$\text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} = \text{HgI}^2 \text{ crist. rouge, dégage...} + 25^{\text{Cal}},2$$

C.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg}^2 \text{Br}^2 \text{ sol.} + 12,5 \text{ KI diss.} \\ = \text{Hg liq.} + \text{HgI}^2 \text{ diss.} + 2 \text{ KBr}^2 \text{ diss.} \\ \quad + 10,5 \text{ KI diss. dégage...} + 12^{\text{Cal}},4 \\ \text{Hg}^2 \text{Br}^2 \text{ sol.} + 12,5 \text{ KI diss.} \\ = 2 \text{ HgI}^2 \text{ diss.} + 10,5 \text{ KI diss.} + 3 \text{ I diss.} \\ \quad + 2 \text{ KBr diss.} + 43^{\text{Cal}},5 \\ \text{Différence des actions réciproques des sels diss.} + 0^{\text{Cal}},1 \\ x = 43^{\text{Cal}},5 - 12^{\text{Cal}},4 - 0^{\text{Cal}},1 - 5^{\text{Cal}},6 - 0^{\text{Cal}},2 = 25^{\text{Cal}},2 \end{array} \right.$$

on en conclut

$$\text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} = \text{HgI}^2 \text{ rouge crist. dégage...} + 25^{\text{Cal}},2$$

D.

$$\begin{cases}
 \text{Hg}^2\text{SO}^4 \text{ sol.} + 12,5 \text{ KI diss.} \\
 = \text{Hg liq.} + \text{Hg I}^2 \text{ diss.} + \text{K}^2\text{SO}^4 \text{ diss.} \\
 + 10,5 \text{ KI diss.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 41^{\text{Cal}}, 1 \\
 \text{Hg}^2\text{SO}^4 \text{ sol.} + 12,5 \text{ KI diss.} + 5 \text{ I diss.} \\
 = 2 \text{ Hg I}^2 \text{ diss.} + \text{K}^2\text{SO}^4 \text{ diss.} + 10,5 \text{ KI diss.} \\
 + 3 \text{ I diss.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 75^{\text{Cal}}, 0 \\
 \text{Différence des actions réciproques des sels diss.} + 0^{\text{Cal}}, 1 \\
 x = 75^{\text{Cal}}, 0 - 44^{\text{Cal}}, 1 - 0^{\text{Cal}}, 1 - 5^{\text{Cal}}, 6 - 0^{\text{Cal}}, 2 = 25^{\text{Cal}}, 0,
 \end{cases}$$

d'où

$$\text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} = \text{Hg I}^2 \text{ rouge crist.} \text{ dégage} \dots\dots + 25^{\text{Cal}}, 0$$

E.

$$\begin{cases}
 \text{Hg}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 \text{ sol.} + 12,5 \text{ KI diss.} \\
 = \text{Hg liq.} + \text{Hg I}^2 \text{ diss.} + 2 \text{ K C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \text{ diss.} \\
 + 10,5 \text{ KI diss.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 36^{\text{Cal}}, 6 \\
 \text{Hg}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 \text{ sol.} + 12,5 \text{ KI diss.} + 5 \text{ I diss.} \\
 = 2 \text{ Hg I}^2 \text{ diss.} + 10,5 \text{ KI diss.} + 2 \text{ K C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \text{ diss.} \\
 + 3 \text{ I diss.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 67^{\text{Cal}}, 7 \\
 \text{Différence des actions réciproques des sels diss.} + 0^{\text{Cal}}, 1 \\
 x = 67^{\text{Cal}}, 7 - 36^{\text{Cal}}, 7 - 0^{\text{Cal}}, 1 - 5^{\text{Cal}}, 6 - 0^{\text{Cal}}, 2 = 25^{\text{Cal}}, 2;
 \end{cases}$$

on a donc

$$\text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} = \text{Hg I}^2 \text{ rouge crist.} \text{ dégage} \dots\dots + 25^{\text{Cal}}, 2$$

F.

$$\begin{cases}
 \text{Hg}^2(\text{Az O}^3)^2 \text{ diss.} + \text{Az O}^3 \text{ H diss.} + 12,5 \text{ KI diss.} \\
 = \text{Hg liq.} + \text{Hg I}^2 \text{ diss.} + 2 \text{ K Az O}^3 \text{ diss.} \\
 + \text{Az O}^3 \text{ H diss.} + 10,5 \text{ KI diss.} \dots\dots\dots + 46^{\text{Cal}}, 4 \\
 \text{Hg}^2(\text{Az O}^3)^2 \text{ diss.} + \text{Az O}^3 \text{ H diss.} + 12,5 \text{ KI diss.} \\
 + 5 \text{ I diss.} \\
 = 2 \text{ Hg I}^2 \text{ diss.} + 2 \text{ K Az O}^3 \text{ diss.} + \text{Az O}^3 \text{ H diss.} \\
 + 10,5 \text{ KI diss.} + 3 \text{ I diss.} \dots\dots\dots 77^{\text{Cal}}, 7 \\
 \text{Différence des actions réciproques des sels diss.} \\
 x = 77^{\text{Cal}}, 7 - 46^{\text{Cal}}, 4 - 0^{\text{Cal}}, 2 - 5^{\text{Cal}}, 6 - 0^{\text{Cal}}, 2 = 25^{\text{Cal}}, 3,
 \end{cases}$$

d'où l'on tire

$$\text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} = \text{Hg I}^2 \text{ rouge crist.} \text{ dégage} \dots\dots + 25^{\text{Cal}}, 3$$

G.

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{array}{l}
 \text{Hg}^2 (\text{AzO}^3)^2 2 \text{H}^2 \text{O sol.} + 12,5 \text{KI diss.} \\
 = \text{Hg liq.} + \text{HgI}^2 \text{ diss.} + 2 \text{KAzO}^3 \text{ diss.} \\
 + 10,5 \text{KI diss.} + 2 \text{H}^2 \text{O liq.} \dots\dots\dots + 33,5^{\text{Cal}} \\
 \text{Hg}^2 (\text{AzO}^3)^2 2 \text{H}^2 \text{O sol.} + 12,5 \text{KI diss.} + 5 \text{I diss.} \\
 = 2 \text{HgI}^2 \text{ diss.} + 2 \text{KAzO}^3 \text{ diss.} + 10,5 \text{KI diss.} \\
 + 3 \text{I diss.} + 2 \text{H}^2 \text{O liq.} \dots\dots\dots + 64,8 \\
 \text{Différence des actions réciproques des sels dissous} \dots\dots + 0,2
 \end{array} \right. \\
 & x = 64^{\text{Cal}},8 - 33^{\text{Cal}},5 - 0^{\text{Cal}},2 - 5^{\text{Cal}},6 - 0^{\text{Cal}},2 = 25^{\text{Cal}},3,
 \end{aligned}$$

d'où

$$\text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} = \text{HgI}^2 \text{ rouge crist.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 25^{\text{Cal}},5$$

3. La moyenne générale des diverses déterminations que j'ai effectuées, afin de fixer la chaleur de formation de l'iodure mercurique rouge cristallisé, est égale à $+ 25^{\text{Cal}},18$. J'adopterai la valeur très voisine $+ 25^{\text{Cal}},20$, qui est celle fournie par les meilleures expériences. On a donc

$$\begin{aligned}
 \text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} &= \text{HgI}^2 \text{ rouge cristallisé} \text{ dégage} \dots\dots + 25,2^{\text{Cal}} \\
 \text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ gaz.} &= \text{HgI}^2 \text{ rouge cristallisé} \text{ dégage} \dots\dots + 38,8 \\
 \text{Hg sol.} + \text{I}^2 \text{ sol.} &= \text{HgI}^2 \text{ rouge cristallisé} \text{ dégage} \dots\dots + 24,64
 \end{aligned}$$

M. Berthelot ayant montré que la transformation de l'iodure mercurique rouge cristallisé en iodure jaune également cristallisé, absorbait $- 3^{\text{Cal}},0$, on aura

$$\text{Hg liq.} + \text{I}^2 \text{ sol.} = \text{HgI}^2 \text{ jaune cristallisé} \text{ dégage} \dots\dots + 22^{\text{Cal}},2$$

II. — IODURE MERCUREUX.



1. L'iodure mercureux existe sous divers états isomériques qui peuvent être ramenés à trois types principaux. La variété vert jaune, très instable, et qui se transforme facilement en iodure jaune, surtout lorsqu'on l'a obtenue par précipitation. L'iodure jaune, peu altérable à l'abri

de la lumière et lorsqu'il est bien pur. Enfin l'iodure rouge, instable à la température ordinaire et qui prend naissance, comme l'a montré P. Yvon, lorsqu'on chauffe l'iodure jaune en vase clos. La transformation commence vers 70° , elle est complète au voisinage de 245° . Il est également possible, comme je l'ai constaté, de faire prendre, à l'iodure mercurieux jaune, l'état rouge, en le comprimant fortement.

2. *Iodure mercurieux jaune précipité.* — Ce corps s'obtient facilement en faisant agir une solution étendue d'iodure de potassium sur une dissolution équivalente de nitrate mercurieux dans l'acide azotique très étendu (1 molécule d'acide azotique pour 1 molécule de nitrate mercurieux). On obtient ainsi un précipité vert jaune qu'on lave par décantation à l'abri de la lumière. Pendant le lavage, le précipité change peu à peu de couleur et se transforme en une poudre d'un beau jaune. On recueille cet iodure mercurieux sur un filtre où l'on achève de le laver. Puis on le sèche à l'étuve à 110° , toujours à l'abri de la lumière. Ce procédé fournit un produit absolument pur, exempt de mercure et d'iodure mercurique libres, pourvu que l'on ait soin d'opérer en liqueurs très étendues, et d'éviter un excès d'iodure alcalin. Aussi, est-il indispensable, pour que cette dernière condition soit toujours remplie, de verser la solution d'iodure alcalin dans la dissolution d'azotate mercurieux, en agitant continuellement. Il est superflu de rappeler que toutes ces opérations doivent être faites à l'abri de la lumière. Voici l'analyse de l'échantillon que j'ai utilisé pour mes déterminations calorimétriques :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	61,02	61,16
I.....	38,66	38,83
	99,68	99,99

3. J'ai déterminé la chaleur de formation de l'iodure mercurieux jaune, à partir des éléments, par deux méthodes.

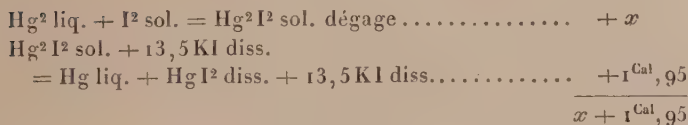
a. En traitant ce composé par une solution d'iodure de potassium étendue, qui le décompose en mercure métallique précipité et iodure mercurique qui se dissout, j'ai obtenu, vers 13° :



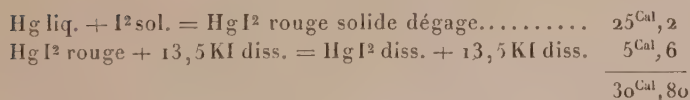
La chaleur de formation de l'iodure mercurique et sa chaleur de dissolution dans l'iodure de potassium étant connues, nous pourrions calculer la chaleur de formation de l'iodure mercurieux, à partir des composants pris dans leur état actuel, à l'aide des deux cycles suivants :

État initial : $\text{Hg}^2\text{liq.}$; $\text{I}^2\text{sol.}$; 13,5 KI dissous;
 État final : $\text{Hg I}^2\text{dissous}$; Hg liq. ; 13,5 KI dissous.

Premier cycle.



Deuxième cycle.

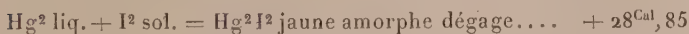


$$x + 1^{\text{Cal}},95 = 30^{\text{Cal}},80,$$

d'où

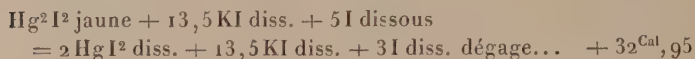
$$x = 28^{\text{Cal}},85.$$

D'où l'on conclut



b. La seconde méthode que j'ai employée pour mesurer la chaleur de formation, à partir des éléments du proto-

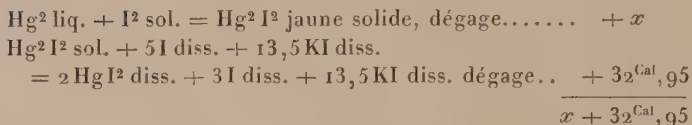
iodure de mercure jaune, consiste à le dissoudre dans un excès d'iodure de potassium ioduré. J'ai trouvé, vers 13°, que



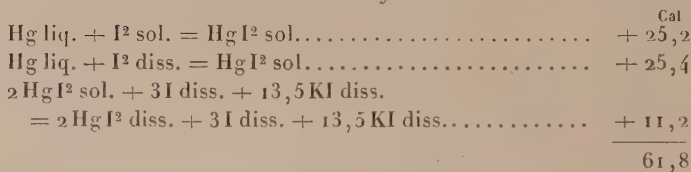
Les diverses données auxiliaires, qui interviennent dans le calcul de cette réaction, étant connues, nous aurons :

État initial : $\text{Hg}^2\text{liq.}$; $\text{I}^2 \text{ sol.}$; 5 I diss. ; $13,5 \text{ KI dissous}$;
 État final : $2 \text{ HgI}^2 \text{ dissous}$; 3 I diss. ; $13,5 \text{ KI dissous}$.

Premier cycle.

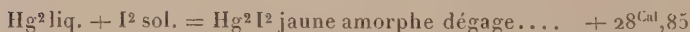


Deuxième cycle.

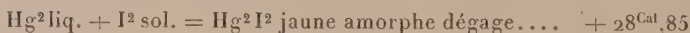


$$x + 32^{\text{Cal}},95 = 61^{\text{Cal}},8,$$

d'où l'on tire



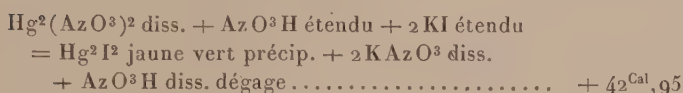
La moyenne des deux essais concordants nous donne



4. *Iodure mercurieux jaune vert.* — Pour mesurer la chaleur de formation de ce corps j'ai réalisé, dans le calorimètre, la réaction qui lui donne naissance. C'est-à-dire que, sur une solution étendue de nitrate mercurieux dans l'acide nitrique, j'ai fait agir une solution étendue et

rigoureusement équivalente d'iodure de potassium. On se rappelle que, dans ces conditions, il se produit un précipité jaune vert d'iodure mercureux qui, à la longue, se transforme en iodure jaune.

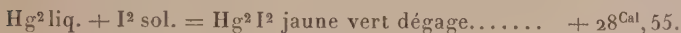
L'expérience ainsi réalisée m'a donné, vers 15° :



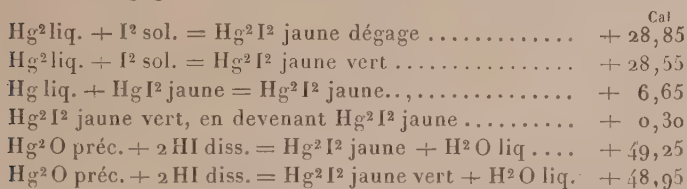
A la même température et dans les mêmes conditions de concentration, la formation de 2KI dissous dégage + 150^{Cal},0 et celle de 2KAzO³ : + 221^{Cal},4. L'étude de l'azotate mercureux, que l'on trouvera exposée p. 52, nous montre que la formation de ce sel dans l'état dissous (à partir de ses constituants pris dans leur état actuel) dégage + 57^{Cal},0. Nous avons par suite l'égalité

$$x + 221^{\text{Cal}},4 = 57^{\text{Cal}},0 + 150^{\text{Cal}},0 + 42,95,$$

ce qui donne



5. Nous verrons (p. 27) que la chaleur de formation de l'oxyde mercureux est égale à + 22^{Cal},2. L'union de l'iode avec l'hydrogène pour engendrer l'acide iodhydrique dissous dégage + 13^{Cal},2. Nous aurons donc



III. — BROMURE MERCURIQUE.

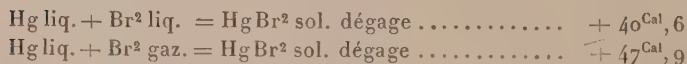


1. J'ai déterminé la chaleur de formation du bromure mercurique, en faisant agir un excès de brome sur un

poids donné de mercure. La réaction était effectuée au sein d'un calorimètre de verre sous une couche d'eau afin d'éviter la volatilisation du brome. Ce calorimètre de verre était placé au sein d'un grand calorimètre de platine contenant 900^{gr} d'eau distillée. Dans un second essai on mesurait l'effet thermique dû à l'action du brome en excès sur le bromure mercurique formé, et à la dissolution d'une petite quantité de ce dernier dans l'eau du calorimètre de verre. Dans les diverses déterminations que j'ai effectuées, j'ai toujours observé que la quantité de chaleur, mesurée dans cette seconde partie de l'expérience, était sensiblement nulle; les nombres obtenus étant de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience.

- A. { Poids de mercure = 3^{gr},0075; poids de brome = 15^{gr},0.
 { Hg liq. + Br² liq. = Hg Br² sol. dégage vers 11°..... + 40^{Cal}, 58
- B. { Poids de mercure = 6^{gr},0600; poids de brome = 15^{gr},0.
 { Hg liq. + Br² liq. = Hg Br² sol. dégage vers 12°..... + 40^{Cal}, 72
- C. { Poids de mercure = 7^{gr},0530; poids de brome = 15^{gr},0.
 { Hg liq. + Br² liq. = Hg Br² sol. dégage vers 12°..... + 40^{Cal}, 66
- D. { Poids de mercure = 10^{gr},2230; poids de brome = 15^{gr},0.
 { Hg liq. + Br² liq. = Hg Br² sol. dégage vers 9°..... + 40^{Cal}, 40
- E. { Poids de mercure = 11^{gr},3700; poids de brome = 30^{gr},0.
 { Hg liq. + Br² liq. = Hg Br² sol. dégage vers 10°..... + 40^{Cal}, 60
- F. { Poids de mercure = 17^{gr},1550; poids de brome = 30^{gr},0.
 { Hg liq. + Br² liq. = Hg Br² sol. dégage vers 10°..... + 40^{Cal}, 88

La moyenne de ces six déterminations est égale à 40^{Cal}, 64, valeur très concordante avec celle obtenue par M. Nernst, soit + 40^{Cal}, 5. J'adopterai



IV. — BROMURE MERCUREUX.



1. *Préparation.* — J'ai obtenu ce sel en faisant agir une solution étendue de bromure de potassium sur une dissolution équivalente d'azotate mercureux dans l'acide azotique très étendu. Il se forme un précipité amorphe qu'on lave par décantation à l'abri de la lumière. On le recueille ensuite sur un filtre où l'on achève de le laver. Puis on le sèche à l'étuve à 105°, toujours à l'abri de la lumière.

Voici l'analyse du produit ainsi préparé et qui a servi à mes déterminations :

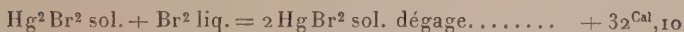
	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	71,30	71,42
Br.....	28,34	28,57

2. *Données thermiques.* — J'ai mis en œuvre quatre méthodes différentes pour mesurer la chaleur de formation de ce composé.

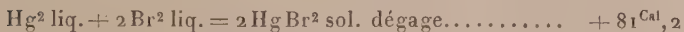
a. Sur le bromure mercureux solide, j'ai fait agir un excès de brome, de façon à le transformer en bromure mercurique.

Pour cela, j'ai utilisé l'appareil qui m'avait servi à déterminer la chaleur de formation de ce dernier composé.

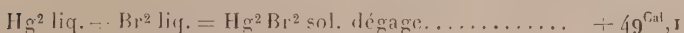
J'ai trouvé vers 12° que



et comme, à la même température, nous avons observé que



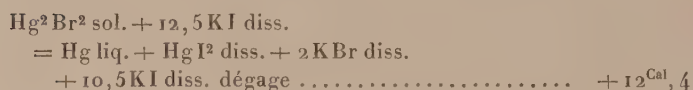
on déduit par différence de ces nombres



On voit que la transformation d'une molécule de bromure mercurieux Hg^2Br^2 en deux molécules de bromure mercurique, par fixation de Br^2 , dégage $+32^{\text{Cal}},1$. M. Nernst a obtenu $32^{\text{Cal}},0$ et M. Thomsen a trouvé $32^{\text{Cal}},8$ pour la même réaction.

b. La seconde méthode que j'ai employée pour mesurer la chaleur de formation du bromure mercurieux consiste à traiter ce sel par un excès d'iodure de potassium.

J'ai trouvé vers 13° que



A la même température, l'expérience m'a également montré que



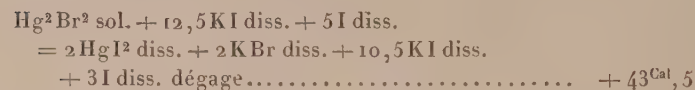
Sachant que dans ces conditions la formation de 2 KI dissous dégage $+150^{\text{Cal}},2$; celle de 2 KBr diss., $+180^{\text{Cal}},9$ et celle de Hg I^2 diss., $+30^{\text{Cal}},8$; nous aurons l'égalité

$$x + 150^{\text{Cal}},2 + 12^{\text{Cal}},4 = 30^{\text{Cal}},8 + 180^{\text{Cal}},9 + 0,1;$$

d'où l'on déduit



c. Pour faire cette troisième détermination, j'ai fait agir sur le bromure mercurieux un excès d'iodure de potassium ioduré; j'ai observé vers 12° que



On a aussi à 12°



Les diverses données auxiliaires qui interviennent dans le calcul de cette réaction sont les mêmes que celles que nous avons employées dans le cas précédent. En tenant compte de la chaleur de dissolution de l'iode, soit $-0^{\text{Cal}},2$ pour I^2 , nous aurons

$$x + 150,2 - 0,2 + 43,5 = 30^{\text{Cal}},8 + 30^{\text{Cal}},8 + 180,9 + 0,2,$$

d'où l'on tire

$$\text{Hg}^2 \text{ liq.} + \text{Br}^2 \text{ liq.} = \text{Hg}^2 \text{Br}^2 \text{ sol.} \text{ dégage} \dots \dots \dots + 49^{\text{Cal}},2$$

d. La quatrième méthode que j'ai employée pour mesurer la chaleur de formation du bromure mercureux consiste à réaliser dans le calorimètre la réaction qui sert à préparer ce sel.

J'ai trouvé vers 13° que

$$\begin{aligned} & \text{Hg}^2(\text{AzO}^3)^2 \text{ diss.} + \text{AzO}^3\text{H diss.} + 2\text{KBr diss.} \\ & = \text{Hg}^2\text{Br}^2 \text{ préc.} + 2\text{K AzO}^3 \text{ diss.} \\ & \quad + \text{AzO}^3\text{H diss.} \text{ dégage} \dots \dots \dots + 32^{\text{Cal}},30 \end{aligned}$$

La chaleur de formation de l'azotate mercureux dissous étant égale, comme on le verra plus loin, à $+57^{\text{Cal}},0$, celle de 2KBr dissous à $180^{\text{Cal}},8$, et celle de 2K AzO^3 dissous à $221^{\text{Cal}},4$, on aura, entre ces divers quantités, la relation

$$32^{\text{Cal}},30 + 57^{\text{Cal}},0 + 180,8 = x + 221,4,$$

d'où l'on conclut

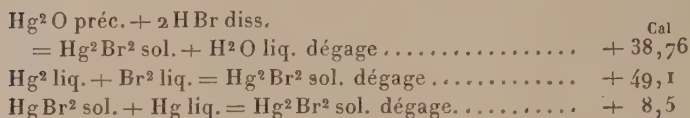
$$\text{Hg}^2 \text{ liq.} + \text{Br}^2 \text{ liq.} = \text{Hg}^2 \text{Br}^2 \text{ préc.} \text{ dégage} \dots \dots \dots + 48^{\text{Cal}},7$$

Cette valeur est un peu plus faible que celle obtenue avec les autres procédés. Il semble d'après ce résultat que le bromure mercureux précipité retient, comme l'iodure correspondant, une petite quantité d'énergie.

J'adopterai la valeur moyenne $49^{\text{Cal}},1$

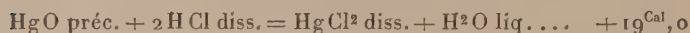
$$\text{Hg}^2 \text{ liq.} + \text{Br}^2 \text{ liq.} = \text{Hg}^2 \text{Br}^2 \text{ sol.} \text{ dégage} \dots \dots \dots + 49^{\text{Cal}},1$$

3. La chaleur de formation de l'oxyde mercurieux étant égale à $+ 22^{\text{Cal}}, 20$, et celle de l'acide bromhydrique dissous à $+ 28^{\text{Cal}}, 6$, nous aurons



V. — CHLORURE MERCURIQUE.

M. Berthelot a trouvé à 15° , pour la chaleur de neutralisation de l'oxyde de mercure HgO par l'acide chlorhydrique dissous :



La chaleur de formation de l'oxyde mercurique étant égale à $+ 21^{\text{Cal}}, 5$, comme je le montrerai p. 26, celle de deux molécules d'acide chlorhydrique dissous à $+ 78^{\text{Cal}}, 8$, nous aurons

$$19^{\text{Cal}}, 0 + 21^{\text{Cal}}, 5 + 78,8 = \text{HgCl}^2 \text{ diss.} + 69^{\text{Cal}}, 0,$$

d'où l'on tire, sachant que la dissolution de HgCl^2 absorbe $- 3^{\text{Cal}}, 0$,



VI. — CHLORURE MERCUREUX.



1. *Préparation.* — Comme l'iodure et le bromure mercurieux, ce sel s'obtient aisément par double décomposition entre une solution étendue de chlorure de potassium et une dissolution de nitrate mercurieux dans l'acide nitrique étendu. Le précipité blanc amorphe obtenu est lavé et séché à 110° .

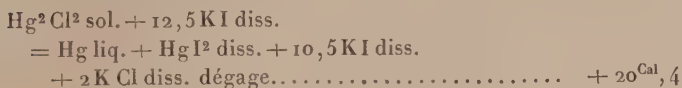
Ces diverses opérations étaient faites à l'abri de la lumière.

Voici l'analyse du produit dont je me suis servi pour mes expériences calorimétriques :

	Trouvé.	Calculé.
Hg.....	84,75	84,92
Cl	15,00	15,07

2. *Données thermiques.* — J'ai employé trois méthodes pour déterminer la chaleur de formation du chlorure mercureux.

a. J'ai traité ce sel par une solution étendue d'iodure de potassium en excès; j'ai trouvé vers 13° que



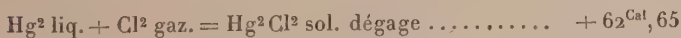
J'ai également observé à 13° que



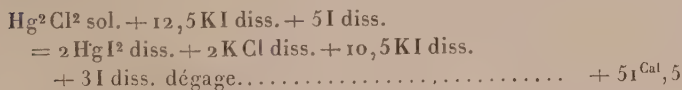
Sachant que, dans les mêmes conditions, la formation, à partir des éléments pris dans leur état actuel, de 2 KI dissous dégage $+150^{\text{Cal}},2$; celle de HgI^2 diss., $30^{\text{Cal}},8$; que celle de 2 K Cl dégage $202^{\text{Cal}},4$, on a

$$x + 150,2 + 20,4 = 30,8 + 202,4 + 0,05,$$

d'où l'on tire



b. Sur le chlorure mercureux j'ai fait agir un excès d'iodure de potassium ioduré, ce qui m'a donné, vers 13°,



J'ai aussi obtenu à 13°



En utilisant les mêmes données auxiliaires que dans la précédente détermination et tenant compte de la chaleur de dissolution de I^2 , soit $-0^{Cal},2$, nous aurons

$$x + 150^{Cal},2 - 0,2 + 51,5 = 30,8 + 30,8 + 202,4 + 0,15;$$

on en conclut

$$Hg^2 \text{ liq.} + Cl^2 \text{ gaz.} = Hg^2 Cl^2 \text{ sol.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 62^{Cal},65$$

c. Cette troisième détermination repose sur la réalisation, dans le calorimètre, de la réaction qui sert à préparer le chlorure mercureux. J'ai observé à 13^0

$$\begin{aligned} Hg^2 (AzO^3)^2 \text{ diss.} + AzO^3 H \text{ diss.} + 2 KCl \text{ diss.} \\ = Hg^2 Cl^2 \text{ précip.} + 2 KAzO^3 \text{ diss.} \\ + AzO^3 H \text{ diss.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 24^{Cal},6 \end{aligned}$$

En se rappelant que la formation de $Hg^2 (AzO^3)^2$ diss. dégage $+57^{Cal},0$, celle de $2 KCl$ diss., $202^{Cal},4$, et celle de $2 KAzO^3$ diss., $+221^{Cal},4$, nous obtiendrons l'égalité

$$57^{Cal},0 + 202,4 + 24,6 = x + 221^{Cal},4.$$

On tire de là

$$Hg^2 \text{ liq.} + Cl^2 \text{ gaz.} = Hg^2 Cl^2 \text{ sol.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 62^{Cal},6$$

J'adopterai

$$Hg^2 \text{ liq.} + Cl^2 \text{ gaz.} = Hg^2 Cl^2 \text{ sol.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 62^{Cal},65$$

3. La chaleur de formation de l'oxyde mercureux étant égale à $22^{Cal},2$, celle de deux molécules d'acide chlorhydrique dissous à $78^{Cal},8$, nous aurons

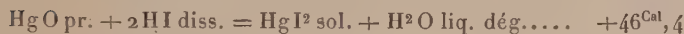
$$\begin{aligned} Hg^2 \text{ liq.} + Cl^2 \text{ gaz.} &= Hg^2 Cl^2 \text{ sol.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 62^{Cal},65 \\ HgCl^2 \text{ sol.} + Hg \text{ liq.} &= Hg^2 Cl^2 \text{ sol.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 8,35 \\ Hg^2 O \text{ sol.} + 2 HCl \text{ diss.} &= Hg^2 Cl^2 \text{ sol.} + H^2 O \text{ liq.} \dots\dots + 30,65 \end{aligned}$$

VII. — OXYDE MERCURIQUE.



1. Les chaleurs de formation du bromure et de l'iodure mercuriques, que nous avons déterminées directement, nous permettent de calculer avec rigueur l'effet thermique correspondant à l'oxydation du mercure. Pour cela nous utiliserons les chaleurs de neutralisation de l'oxyde mercurique par les acides bromhydrique et iodhydrique, données qui ont été mesurées par M. Berthelot. Dans nos calculs, nous nous servirons également des valeurs que ce savant a obtenues pour la formation de l'acide bromhydrique dissous (soit $+28^{\text{Cal}},6$ pour 1 molécule de HBr dissous), de l'acide iodhydrique dissous (soit $+13^{\text{Cal}},2$ pour HI), et enfin de l'eau liquide, soit $+69^{\text{Cal}},0$.

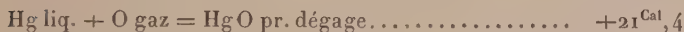
A. M. Berthelot a trouvé vers 15° que



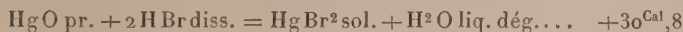
Nous aurons l'égalité

$$x + 13^{\text{Cal}},2 + 13^{\text{Cal}},2 + 46^{\text{Cal}},4 = 25^{\text{Cal}},2 + 69,$$

d'où l'on déduit



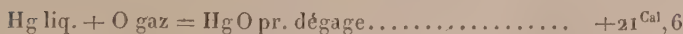
B. Le même savant a également trouvé à 15° que



ce qui donne

$$x + 28^{\text{Cal}},6 + 28^{\text{Cal}},6 + 30^{\text{Cal}},8 = 40^{\text{Cal}},6 + 69,$$

d'où l'on tire



2. La moyenne que j'adopterai nous donne donc pour

la chaleur de formation de l'oxyde mercurique



De ses expériences, et en utilisant, comme réaction de passage, les déterminations de M. Thomsen, M. Nernst déduit pour la chaleur d'oxydation du mercure le nombre $+ 20^{\text{Cal}}, 7$. Pour ce même phénomène, Thomsen a conclu de ses dernières recherches la valeur $+ 22^{\text{Cal}}, 0$.

VIII. — ÉTATS ISOMÉRIQUES DE L'OXYDE MERCURIQUE.

On sait que l'iodure mercurique est dimorphe et se présente sous deux états cristallisés distincts : l'état jaune et l'état rouge, seul stable à froid. M. Berthelot a mesuré la chaleur dégagée par leur métamorphose réciproque et trouvé que



L'oxyde mercurique se présente aussi sous les deux états rouge et jaune, mais tous les deux stables à froid, contrairement à ce qui existe pour les iodures. Il était donc intéressant d'étudier le phénomène thermique correspondant à leur métamorphose réciproque.

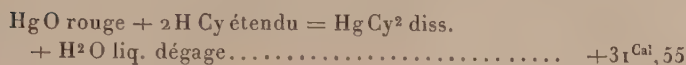
1. Pour évaluer avec rigueur la chaleur dégagée par ces transformations réciproques, il est nécessaire de réaliser un état final toujours identique, ce à quoi je suis parvenu en dissolvant les deux variétés d'oxyde mercurique dans l'acide cyanhydrique.

L'oxyde mercurique rouge qui a servi à mes déterminations a été obtenu par décomposition de l'azotate mercurique à l'aide de la chaleur.

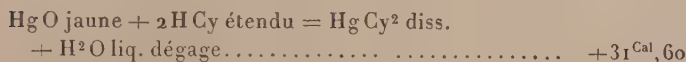
En voici l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	92,30	92,59
O.....	»	7,40

J'ai trouvé, vers 12°, que



A la même température et dans les mêmes conditions
M. Berthelot a trouvé que



Dans ces deux expériences, un état final est réalisé.

2. On voit que la transformation de l'oxyde jaune de mercure en oxyde rouge ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable; ce qui explique pourquoi les deux variétés, rouge et jaune, sont également stables à la température ordinaire. Pour les deux iodures, au contraire, la transformation du composé jaune en iodure rouge étant accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+ 3^{\text{Cal}}, 0$, c'est le composé le plus exothermique qui est seul stable à froid.

IX. — OXYDE MERCUREUX.



1. Ce corps étant très altérable, j'ai mesuré sa chaleur de formation en réalisant dans le calorimètre des réactions qui lui donnent naissance. C'est ainsi que j'ai fait agir la potasse étendue sur les chlorure, sulfate et acétate mercurieux, sels dont j'ai mesuré la chaleur de formation par divers procédés.

2. *Données thermiques.* — a. Sur le chlorure mercurieux bien pur j'ai fait agir une solution étendue de potasse, j'ai trouvé vers 15° que



La formation de Hg^2Cl^2 dégageant $+ 62^{\text{Cal}}, 65$; celle de

K^2O dissous, $+ 165^{\text{Cal}}, 2$ et celle de 2KCl , $202^{\text{Cal}}, 4$, nous aurons

$$62^{\text{Cal}}, 65 + 165^{\text{Cal}}, 2 - 3^{\text{Cal}}, 28 = x + 202^{\text{Cal}}, 4,$$

d'où l'on tire

$$\text{Hg}^2 \text{ liq.} + \text{O gaz} = \text{Hg}^2 \text{O pr.} \text{ dégage.} \dots\dots\dots + 22^{\text{Cal}}, 2$$

b. Le sulfate mercurieux, traité par une solution équivalente de potasse étendue, m'a donné vers 14°

$$\begin{aligned} \text{Hg}^2 \text{SO}^4 \text{ sol.} + \text{K}^2 \text{O diss.} \\ = \text{Hg}^2 \text{O pr.} + \text{SO}^4 \text{K}^2 \text{ diss.} \text{ dégage.} \dots\dots\dots + 19^{\text{Cal}}, 95 \end{aligned}$$

Les diverses données qui interviennent dans le calcul de cette réaction étant connues, nous aurons

$$175^{\text{Cal}}, 0 + 165^{\text{Cal}}, 2 + 19^{\text{Cal}}, 95 = x + 338^{\text{Cal}}, 0,$$

ce qui donne

$$\text{Hg}^2 \text{ liq.} + \text{O gaz} = \text{Hg}^2 \text{O pr.} \text{ dégage.} \dots\dots\dots + 22^{\text{Cal}}, 15$$

c. L'action d'une solution étendue de potasse sur l'acétate mercurieux dégage vers 14°

$$\begin{aligned} \text{Hg}^2 (\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O}^2)^2 \text{ sol.} + \text{K}^2 \text{O diss.} \\ = \text{Hg}^2 \text{O pr.} + 2 \text{K C}^2 \text{H}^3 \text{O}^2 \text{ diss.} \dots\dots\dots + 12^{\text{Cal}}, 7 \end{aligned}$$

La formation de $2\text{K C}^2 \text{H}^3 \text{O}^2$ dégage $+ 357^{\text{Cal}}, 8$; celle de $\text{Hg}^2 (\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O}^2)^2$, $+ 202^{\text{Cal}}, 1$

$$202^{\text{Cal}}, 1 + 165^{\text{Cal}}, 2 + 12^{\text{Cal}}, 7 = x + 357, 8,$$

d'où l'on conclut

$$\text{Hg}^2 \text{ liq.} + \text{O gaz} = \text{Hg}^2 \text{O pr.} \text{ dégage.} \dots\dots\dots + 22^{\text{Cal}}, 2$$

La moyenne générale de ces diverses déterminations est $+ 22^{\text{Cal}}, 2$. Nous aurons donc, pour la formation de l'oxyde mercurieux :

$$\begin{aligned} \text{Hg}^2 \text{ liq.} + \text{O gaz} &= \text{Hg}^2 \text{O sol.} \text{ dégage.} \dots\dots\dots + 22^{\text{Cal}}, 2 \\ \text{HgO sol.} + \text{Hg liq.} &= \text{Hg}^2 \text{O sol.} \text{ dégage.} \dots\dots\dots + 0^{\text{Cal}}, 7 \end{aligned}$$

M. Thomsen a trouvé pour cette dernière transformation $+2^{\text{Cal}},86$ et M. Nernst, toujours en utilisant les données de M. Thomsen, a obtenu la valeur $+1^{\text{Cal}},5$.

X. — SULFURE MERCURIQUE.

HgS.

1. La chaleur de neutralisation de l'oxyde mercurique par l'acide sulfhydrique dissous étant connue ainsi que les diverses données qui interviennent dans cette réaction nous en déduirons facilement l'effet thermique qui accompagne la formation du sulfure mercurique noir précipité.

On a

$$\text{HgO pr.} + \text{H}^2\text{S diss.} = \text{HgS pr.} + \text{H}^2\text{O liq. dég.} \dots \dots +48^{\text{Cal}},7$$

d'où

$$21^{\text{Cal}},5 + 9^{\text{Cal}},4 + 48^{\text{Cal}},7 = x + 69,$$

ce qui donne

$$\text{Hg liq.} + \text{S sol.} = \text{HgS pr.} \text{ dégage.} \dots \dots \dots +10^{\text{Cal}},6$$

XI. — ÉTATS ISOMÉRIQUES DU SULFURE MERCURIQUE.

1. Le sulfure mercurique se présente sous divers aspects : l'état noir et la modification rouge amorphe ou cristallisée.

J'ai étudié les phénomènes thermiques qui accompagnent les transformations réciproques du sulfure mercurique en ses divers états isomériques.

Voici les analyses des divers échantillons de sulfure de mercure qui ont servi à mes expériences :

		Trouvé.	Théorie.
Sulfure noir amorphe.....	Hg	86,14	86,20
» rouge amorphe.....	Hg	86,10	86,20
» rouge cristallisé...	Hg	86,15	86,20

Pour résoudre avec rigueur le problème que nous nous sommes proposé, il est nécessaire de réaliser dans les divers cas considérés un état final toujours identique; ce à quoi l'on parvient en dissolvant les trois variétés de sulfure mercurique dans une solution saturée de monosulfure de sodium dans une lessive de soude de densité égale à 1,4. J'ai ainsi trouvé vers 15° que

La dissolution du sulfure noir amorphe dégageait...	+ 2 ^{Cal} , 65
» » rouge amorphe » ...	+ 2 ^{Cal} , 41
» » rouge cristallisé » ...	+ 2 ^{Cal} , 35

D'où l'on conclut

HgS noir amorphe en devenant	
HgS rouge amorphe dégage.....	+ 0 ^{Cal} , 24
HgS noir amorphe en devenant	
HgS rouge cristallisé dégage.....	+ 0 ^{Cal} , 30
HgS rouge amorphe en devenant	
HgS rouge cristallisé dégage.....	+ 0 ^{Cal} , 06

CHAPITRE II.

SULFATES DE MERCURE.

I. — SULFATE MERCURIQUE NEUTRE.



1. *Préparation.* — J'ai obtenu le sel qui a servi à mes expériences en chauffant 5 parties de mercure avec 3 parties d'acide sulfurique concentré; il se dégage de l'acide sulfureux; quand tout le mercure a disparu, on évapore l'acide en excès, après avoir ajouté à la masse un peu d'acide azotique pour peroxyder l'oxyde mercurieux qu'elle peut renfermer.

L'analyse du produit ainsi préparé m'a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	67,52	67,57
SO ³	26,99	27,03

2. *Données thermochimiques.* — A. J'ai mesuré la chaleur de dissolution du sulfate de mercure dans l'acide sulfurique; j'ai trouvé que

$5\text{SO}^4\text{H}^2$ (1 mol. = 2 ^{lit})	+	HgSO ⁴ sol. dég. vers	15,5.	+	^{Cal} 4,40	ou	^{Cal} 4,4	× 1
»	+	2HgSO ⁴	»	16,0.	+	8,86	4,4	× 2
»	+	3HgSO ⁴	»	16,5.	+	13,195	4,4	× 3
$4\text{SO}^4\text{H}^2$ (1 mol. = 2 ^{lit})	+	HgSO ⁴	»	16,0.	+	4,35	4,35	× 1
»	+	2HgSO ⁴	»	16,5.	+	8,86	4,43	× 2
$4\text{SO}^4\text{H}^2$ (1 mol. = 2 ^{lit} , 5)	+	HgSO ⁴	»	16,0.	+	4,44	4,44	× 1
»	+	2HgSO ⁴	»	16,5.	+	8,8	4,40	× 2
$4\text{SO}^4\text{H}^2$ (1 mol. = 4 ^{lit})	+	HgSO ⁴	»	14,0.	+	4,9	4,9	× 1

B. J'ai mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique étendu par l'oxyde de mercure, en appliquant le théorème relatif aux actions réciproques des acides sur les sels qu'ils forment en s'unissant à une même base. Cette méthode conduit, en outre, à des notions intéressantes sur les déplacements réciproques entre les acides sulfurique, chlorhydrique et cyanhydrique combinés au mercure. J'ai aussi appliqué la méthode rigoureuse des doubles décompositions réciproques. J'ai fait les cinq séries d'expériences qui suivent.

a. J'ai dissous une molécule de sulfate mercurique dans deux molécules d'acide chlorhydrique étendu (1 molécule = 5^{lit}); j'ai trouvé vers 16° que

$\text{SO}^4\text{Hg sol.} + 2\text{HCl}$ (1 mol. = 5^{lit}) dégage + 16^{Cal},4

Pour mesurer l'effet thermique correspondant à l'action inverse de l'acide sulfurique étendu sur le bichlorure de mercure dissous, dans les mêmes conditions de concentration, j'ai fait les trois déterminations suivantes, à la température de 16°,

{	SO^4H^2 (1 mol. = 2 ^{lit}) + HgCl ² (1 mol. = 8 ^{lit})	dégage..	+ 0,76 ^{Cal}
	SO^4H^2 (1 mol. = 2 ^{lit}) + 8 ^{lit} eau	dégage.....	+ 0,68
	HgCl ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + 2 ^{lit} eau	absorbe.....	— 0,00

miner les actions dues aux phénomènes de dilution, on a pour l'action de l'acide sulfurique étendu sur le cyanure de mercure dissous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^4\text{H}^2(1 \text{ mol.} = 2^{\text{lit}}) + \text{HgCy}^2(1 \text{ mol.} = 8^{\text{lit}}) \text{ dégage.} \quad + 0,70^{\text{Cal}} \\ \text{SO}^4\text{H}^2(1 \text{ mol.} = 2^{\text{lit}}) + 8^{\text{lit}} \text{ d'eau dégage.....} \quad + 0,68 \\ \text{HgCy}^2(1 \text{ mol.} = 8^{\text{lit}}) + 2^{\text{lit}} \text{ d'eau absorbe.....} \quad - 0,00 \end{array} \right.$$

d'où l'on déduit

$$\text{HgCy}^2 \text{ dissous} + \text{SO}^4\text{H}^2 \text{ dissous dégage.....} \quad + 0,02^{\text{Cal}}$$

On a, d'après M. Berthelot,

$$\begin{aligned} &\text{HgO préc.} + 2\text{HCy diss.} \\ &= \text{HgCy}^2 \text{ diss.} + \text{H}^2\text{O liq. dégage à } 15^{\circ} \text{.....} \quad + 31,00^{\text{Cal}} \end{aligned}$$

Un calcul, absolument semblable à celui qui a été fait dans le cas précédent, nous donne

$$x + 28,25 = 31,00^{\text{Cal}} + 0,02^{\text{Cal}},$$

d'où l'on conclut

$$\begin{aligned} &\text{HgO préc.} + \text{SO}^4\text{H}^2 \text{ diss.} \\ &= \text{HgSO}^4 \text{ sol.} + \text{H}^2\text{O liq. dégage.....} \quad + 2,77^{\text{Cal}} \end{aligned}$$

c. Dans ce troisième essai, j'ai dissous, au préalable, le sulfate de mercure, dans l'acide sulfurique étendu, avant de faire réagir sur lui l'acide chlorhydrique. Des déterminations très concordantes m'ont donné, vers 14° ,

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^4\text{Hg diss. dans } 4\text{SO}^4\text{H}^2(1 \text{ mol.} = 4^{\text{lit}}) \\ \quad + 2\text{HCl}(1 \text{ mol.} = 4^{\text{lit}}) \text{ dégage.....} \quad + 12,45^{\text{Cal}} \\ 4\text{SO}^4\text{H}^2(1 \text{ mol.} = 4^{\text{lit}}) + \text{HgCl}^2(1 \text{ mol.} = 8^{\text{lit}}) \text{.....} \quad + 0,82 \\ \text{HgSO}^4 \text{ sol.} + 4\text{SO}^4\text{H}^2(1 \text{ mol.} = 4^{\text{lit}}) \text{.....} \quad + 4,9 \\ \text{HgO préc.} + 2\text{HCl étendu} = \text{HgCl}^2 \text{ diss.} + \text{H}^2\text{O liq.} \quad + 19,14 \end{array} \right.$$

$$x + 12,45 + 4,9 = 19,14 + 0,82,$$

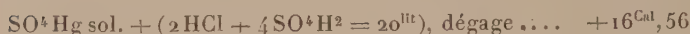
d'où l'on tire

$$\text{HgO préc.} + \text{SO}^4\text{H}^2 \text{ ét.} = \text{HgSO}^4 \text{ sol.} + \text{H}^2\text{O liq. dég.} \quad + 2,59^{\text{Cal}}$$

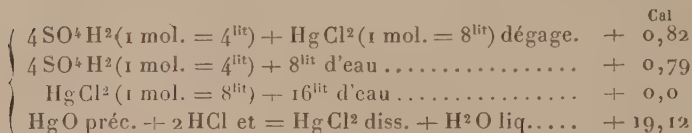
V.

3

d. J'ai aussi mesuré comme contrôle la chaleur dégagée par la dissolution du sulfate de mercure dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique; j'ai trouvé, vers 14° :



On a également, à la température de 14°,

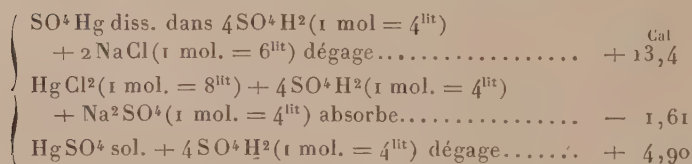


d'où l'on conclut



e. Dans cet essai, j'ai utilisé la méthode des doubles décompositions réciproques. Pour cela, sur le sulfate de mercure dissous dans l'acide sulfurique étendu, j'ai fait réagir une solution équivalente de chlorure de sodium.

J'ai obtenu, vers 15°, les nombres suivants :



A la même température, les chaleurs de formation en liqueurs très étendues du sulfate et du chlorure de sodium (calculées à partir de la base dissoute et des acides également dissous) sont égales, d'après M. Berthelot, à 31^{Cal}, 5 pour une molécule de sulfate et à 27^{Cal}, 8 pour deux molécules de chlorure.

On a également, à la température de 15°, la valeur 19^{Cal}, 0 pour la chaleur de formation d'une molécule de bichlorure de mercure, calculée de la même façon.

L'application du théorème relatif aux doubles décom-

positions réciproques (BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I, p. 68), nous donne l'égalité

$$x + 13,4 + 4,9 + 27,8 = 31,5 + 19 - 1,61,$$

d'où l'on tire



J'adopterai comme moyenne générale, pour la chaleur de formation du sulfate de mercure solide, à partir de l'acide sulfurique étendu et de l'oxyde de mercure précipité, le nombre $+ 2^{\text{Cal}},6$. Donc



Ce nombre $+ 2^{\text{Cal}},6$ peut paraître faible à première vue, cependant il ne s'écarte guère de la chaleur de formation du sulfate de zinc anhydre, calculée de la même manière $+ 5^{\text{Cal}},0$, moins encore de celle du sulfate de cuivre $+ 3^{\text{Cal}},4$. La différence entre ces sels résulte surtout de la diversité dans l'action qu'ils éprouvent de la part de l'eau, les uns s'unissant de préférence à l'oxyde d'hydrogène pour former divers hydrates stables, tandis que l'autre se combine avec un excès d'oxyde de mercure.

Cette même valeur $+ 2^{\text{Cal}},6$ et les déterminations qui ont servi à la fixer nous montrent que tandis que l'acide sulfurique, opposé à l'acide cyanhydrique vis-à-vis de la potasse, le déplace dans la dissolution même et sans précipitation, avec un dégagement de chaleur de $+ 25^{\text{Cal}},5$, qui répond à la prépondérance thermique du premier acide vis-à-vis cette base, au contraire, vis-à-vis l'oxyde de mercure, c'est l'acide cyanhydrique, même très étendu, qui déplace complètement l'acide sulfurique, avec mise en liberté de $28^{\text{Cal}},4$. Ce renversement des réactions ordinaires, entre l'acide cyanhydrique et l'acide sulfurique, est précisément le même que celui qui existe entre l'acide

cyanhydrique et l'acide chlorhydrique; il s'explique de la même manière, par la prépondérance thermique de l'acide cyanhydrique.

L'acide sulfurique est également déplacé, d'une manière complète ou sensiblement, par l'acide chlorhydrique, dans le sulfate de mercure. Et ce phénomène s'explique de la même manière.

Sachant que la chaleur d'oxydation du mercure est égale à $21^{\text{Cal}},5$, que la formation (à partir des éléments pris dans leur état actuel) de l'acide sulfurique dégage, pour une molécule : $+103^{\text{Cal}},8$ pour SO^3 anhydre et solide, $+193^{\text{Cal}},0$ pour SO^4H^2 liq. et pur, $+210^{\text{Cal}},0$ pour le même composé dissous; nous pourrions calculer aisément les données principales relatives au sulfate neutre de mercure. Nous aurons les valeurs suivantes :

HgO préc. + SO^4H^2 diss.	
= HgSO^4 sol. + H^2O liq. dégage.....	+ $2,6^{\text{Cal}}$
HgO préc. + $5\text{SO}^4\text{H}^2$ ét.	
= HgSO^4 diss. + $4\text{SO}^4\text{H}^2$ diss. + H^2O liq. dégage..	+ $7,5$
HgO préc. + SO^4H^2 pur. et liq.	
= HgSO^4 sol. + H^2O liq. dégage.....	+ $19,6$
HgO préc. + SO^3 sol. = HgSO^4 sol.	+ $39,8$
Hg liq. + S sol. + O^4 gaz. = HgSO^4 sol.	+ $165,1$

II. — SULFATE MERCURIQUE TRIBASIQUE.

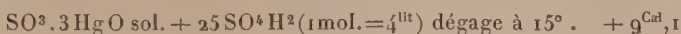


1. *Préparation.* — Pour obtenir ce sel, j'ai traité le sulfate neutre par l'eau. J'ai lavé le précipité jaune orangé obtenu avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que les eaux de lavage cessent d'être acides. Puis je l'ai séché à 110° .

L'analyse m'a donné

	Trouvé.	Théorie.
Hg.	82,80	82,41
SO^3	10,82	10,98

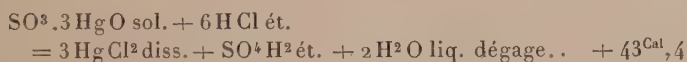
2. *Données thermiques.* — A. J'ai trouvé pour la chaleur de dissolution de ce sel dans l'acide sulfurique



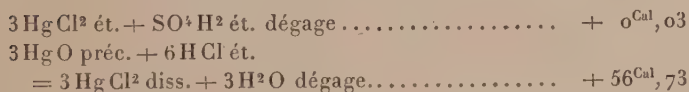
Avec un autre échantillon de sulfate tribasique, j'avais obtenu, dans de précédentes expériences, le nombre $+ 9^{\text{Cal}}, 5$.

B. Pour déterminer la chaleur de formation de ce composé, j'ai employé deux procédés qui consistent à le dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide cyanhydrique, comme cela a été fait pour le sulfate neutre.

a. La dissolution d'une molécule de sulfate tribasique de mercure dans six molécules d'acide chlorhydrique étendu m'a donné vers 16°

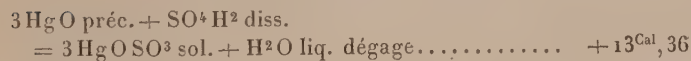


On a également à la température de 16°



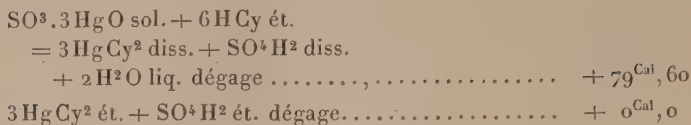
d'où l'on conclut

$$x + 43,4 = 56,73 + 0,03,$$

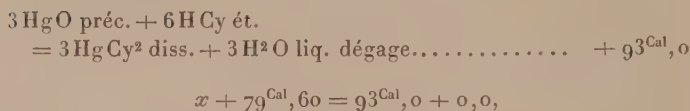


b. Dans ce second essai, j'ai dissous une molécule de sulfate basique dans six molécules d'acide cyanhydrique étendu. Puis j'ai mesuré l'effet thermique correspondant à la réaction inverse, je veux dire à l'action de l'acide sulfurique étendu sur le cyanure de mercure dissous; j'ai ob-

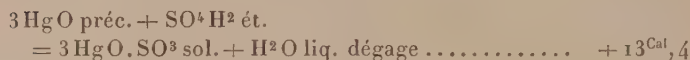
tenu, vers 15°, les valeurs



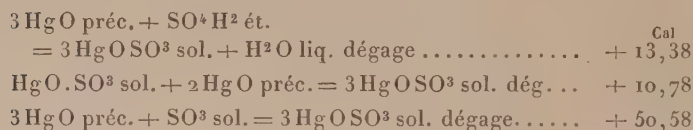
On a aussi



d'où l'on tire



La valeur moyenne que j'adopterai est 13^{Cal}, 38. La chaleur de formation du sulfate neutre calculée de la même façon étant + 2^{Cal}, 6, nous aurons



III. — DISSOCIATION PAR L'EAU DU SULFATE MERCURIQUE NEUTRE.

1. On doit à M. Ditté des recherches très étendues sur la dissociation des sels par l'eau. Ce savant a en particulier étudié d'une façon très complète la décomposition par voie humide du sulfate mercurique neutre. En 1885, M. Le Châtelier, voulant vérifier des considérations théoriques par lui développées, et qui étaient en contradiction apparente avec les résultats de M. Ditté, institua de nouvelles expériences sur le même sujet, mais en se plaçant dans des conditions différentes de celles réalisées par ce chimiste. Je vais appliquer les données thermochimiques

que j'ai obtenues pour les sulfates mercuriques à la discussion de ces réactions.

M. Le Châtelier a trouvé que si, à la température de 15° , on traitait par 1^{lit} d'eau des quantités croissantes de sulfate de mercure, il y avait dans chacun des cas considérés formation d'un état d'équilibre parfaitement défini. Les résultats numériques obtenus par cet expérimentateur sont réunis dans le Tableau suivant :

SO^3 libre dissous.	HgSO^4 dissous.
13,1	13,0
30,4	47,7
39,3	70,7
46,7	89,2
57,9	134,5
72	197
86,2	274
98	307

En désignant par A la quantité d'acide libre et par S la proportion de sulfate mercurique dissous, on peut représenter cette série de réactions par la formule suivante :

$$A^{1,58} = 4,7S.$$

Elle est identique à celle proposée par M. Schloesing pour représenter la dissociation du bicarbonate de chaux. Elle s'applique aussi, comme l'a fait voir M. Engel, à la dissociation du bicarbonate de magnésie.

D'autre part, sachant que :

a. Pour 1^{er} de SO^3 mis en liberté, il y a formation de $4^{\text{er}}, 59$ de sulfate tribasique de mercure;

b. La décomposition totale de 1^{er} de HgSO^4 en acide libre et sel basique engendre $0^{\text{er}}, 8198$ de 3HgOSO^3 ;

c. La décomposition de 1^{er} de HgSO^4 en acide sulfurique dissous et HgO précipité absorbe — $0^{\text{Cal}}, 008783$;

d. La formation de 1^{er} de sulfate tribasique, à partir de SO^4H^2 étendu et de HgO préc., dégage + $0^{\text{Cal}}, 018379$;

e. La formation de 1^{gr} de HgSO^4 dissous, à partir de HgO précipité et de $n\text{SO}^4\text{H}^2$ étendu, dégage

$$+ 0^{\text{Cal}}, 025337;$$

f. La dissolution de 1^{gr} de $3\text{HgO} \cdot \text{SO}^3$, dans l'acide sulfurique étendu, dégage $+ 0^{\text{Cal}}, 01277$;

Nous pourrions calculer l'effet thermique correspondant aux différents cas envisagés par M. Le Châtelier.

Je ne ferai le calcul que pour les deux cas extrêmes; les déductions que l'on est ainsi conduit à formuler s'appliquant à toutes les autres réactions intermédiaires que l'on peut considérer.

A. — Eau = 1^{lit}.

SO^4Hg total = 85^{gr}, 705. La décomposition totale en HgO préc. et SO^4H^2 étendu absorberait $- 0^{\text{Cal}}, 7527$.

HgSO^4 diss. = 13^{gr}, dont la formation à partir de HgO précipité et de SO^4H^2 dissous, dégage $+ 0^{\text{Cal}}, 33$.

3HgOSO^3 préc. = 59^{gr}, 605, dont la formation, à partir de 3HgO précipité et de SO^4H^2 étendu, dégage $+ 1^{\text{Cal}}, 095$.

SO^4H^2 libre = 13^{gr}, 1.

La réaction qui se produit dégage

$$1^{\text{Cal}}, 095 + 0^{\text{Cal}}, 33 - 0^{\text{Cal}}, 7527 = 0^{\text{Cal}}, 6713.$$

Si tout le mercure était précipité à l'état de sel basique, ce qui engendrerait 70^{gr}, 73 de 3HgOSO^3 dont la formation dégagerait $+ 1^{\text{Cal}}, 29$, la réaction finale dégagerait seulement

$$1^{\text{Cal}}, 29 - 0^{\text{Cal}}, 75 = + 0^{\text{Cal}}, 54.$$

C'est donc la réaction la plus exothermique qui se produit.

B. — Eau = 1^{lit}.

SO^4Hg total = 850^{gr}, 9, dont la décomposition totale en HgO précipité et SO^4H^2 étendu absorberait $- 7^{\text{Cal}}, 47$.

HgSO^4 diss. = 307^{gr} , dont la formation, à partir de HgO préc. et de SO^4H^2 étendu, dégage $+7^{\text{Cal}}, 778$.

$3\text{HgO} \cdot \text{SO}^3$ préc. = $445^{\text{gr}}, 9$, dont la formation, à partir de SO^4H^2 étendu et de 3HgO précipité, dégage $+8^{\text{Cal}}, 197$.

SO^4H^2 libre et diss. = 98^{gr} .

La réaction qui se produit dégage

$$8^{\text{Cal}}, 197 + 7^{\text{Cal}}, 778 - 7^{\text{Cal}}, 47 = 8^{\text{Cal}}, 505.$$

La précipitation de tout le mercure à l'état de sel basique, soit 697^{gr} de $3\text{HgO} \cdot \text{SO}^3$ qui dégagerait $+12^{\text{Cal}}, 81$, donnerait comme effet thermique final un dégagement de chaleur de

$$12^{\text{Cal}}, 81 - 7^{\text{Cal}}, 47 = 5^{\text{Cal}}, 34.$$

C. Enfin, j'ai vérifié que l'expérience directe dans le calorimètre fournissait des résultats conformes à ceux donnés par le calcul, en étudiant l'action d'un grand excès d'eau sur le sulfate de mercure solide.

J'ai trouvé, vers 12° , que

$$\begin{aligned} \text{HgSO}^4 \text{ sol.} + 10^{\text{lit}} \text{ d'eau} &= \frac{1}{7} \text{HgSO}^4 \text{ diss.} + \frac{2}{7} \text{SO}^4\text{H}^2 \text{ diss.} \\ &+ \frac{2}{7} (3\text{HgO} \cdot \text{SO}^3) \text{ préc.} \text{ dégage } +2^{\text{Cal}}, 38 \end{aligned}$$

Le calcul indique $2^{\text{Cal}}, 29$. La transformation totale d'une molécule de sulfate neutre en sulfate tribasique précipité et acide sulfurique étendu dégagerait $1^{\text{Cal}}, 85$. La redissolution du sel basique ainsi formé $\frac{1}{3} (3\text{HgO} \cdot \text{SO}^3)$ dans une quantité suffisante d'acide, c'est-à-dire dans un excès, dégage $+3^{\text{Cal}}, 0$.

Le maximum thermique correspondra à la formation d'une liqueur saturée de sulfate tribasique : c'est ce que M. Ditté a observé directement.

On voit donc que, dans l'action de l'eau sur le sulfate mercurique neutre, de toutes les réactions possibles, c'est

celle qui dégage le plus de chaleur qui se produit : ce qui explique pourquoi ce sel est décomposé par l'eau en acide libre et sel basique, réaction exothermique, tandis qu'elle serait endothermique avec les sels alcalins ou métalliques, que l'eau ne décompose pas.

On remarquera aussi que la formation d'un sulfate acide de mercure, contrairement à ce qui arrive avec les sulfates alcalins dissous, dégage de la chaleur. C'est même ce fait qui domine les réactions que nous venons d'étudier et qui sont la cause que tout le mercure n'est pas précipité à l'état de sel basique.

IV. — SULFATE MERCUREUX.



1. *Préparation.* — Pour préparer ce sel, j'ai précipité une solution de nitrate mercurieux dissous, dans l'acide azotique étendu, par une solution également étendue de sulfate de soude. On obtient ainsi un précipité blanc amorphe, très pulvérulent, qu'on lave avec de l'eau froide. On le sèche d'abord sur des plaques de porcelaine dégourdie, puis à l'étuve, à 105°. Il répond à la formule $\text{Hg}^2.\text{SO}^4$.

L'analyse a donné :

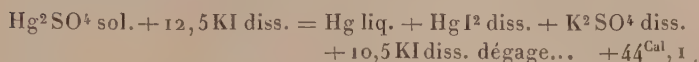
	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	80,50	80,64
SO ⁴	19,16	19,35

2. *Données thermiques.* — Pour mesurer la chaleur de formation de ce sel, j'ai utilisé les mêmes méthodes que pour l'iodure, le bromure et le chlorure mercurieux.

a. J'ai traité 1 molécule de sulfate mercurieux par un grand excès d'iodure de potassium dissous



La réaction qui se produit est exprimée par l'équation



J'ai aussi trouvé, à la même température, que

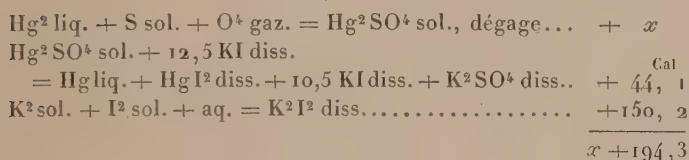


Les diverses données relatives aux corps qui interviennent dans cette réaction étant connues, on aura les deux cycles :

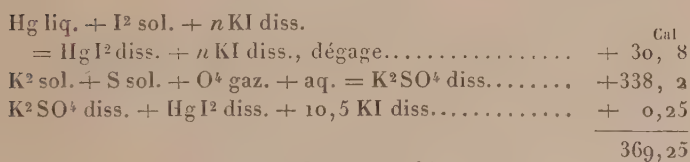
État initial.. $\text{Hg}^2 \text{ liq.} + \text{S sol. O}^4 \text{ gaz. } 12,5 \text{ KI diss.}$

État final... $\text{Hg liq. Hg I}^2 \text{ diss. K}^2\text{SO}^4 \text{ diss. } 10,5 \text{ KI diss.}$

Premier cycle.



Deuxième cycle.

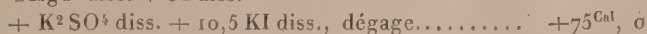
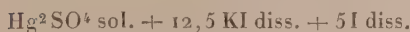


$$x + 194^{\text{Cal}}, 3 = 369^{\text{Cal}}, 25 ;$$

d'où l'on conclut



b. La seconde méthode que j'ai employée pour déterminer la chaleur de formation du sulfate mercurieux consiste à traiter ce sel par un excès d'iodure de potassium ioduré. On a dans ce cas, vers 14°,



L'expérience m'a également donné, à la même température,

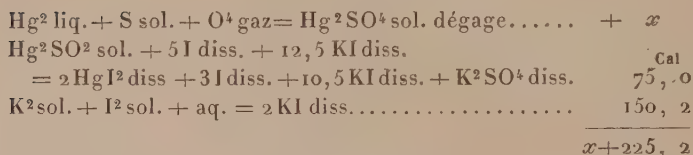


Nous avons donc

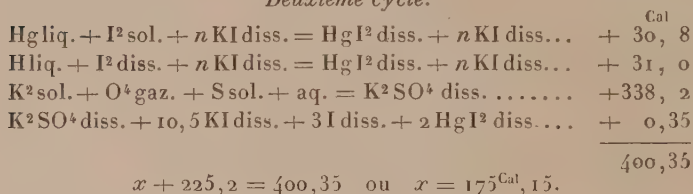
État initial.. $\text{Hg}^2 \text{ liq. S sol. O}^4 \text{ gaz. 5 I diss. 12,5 KI diss.}$

État final.... $2\text{HgI}^2 \text{ diss. K}^2\text{SO}^4 \text{ diss. 3 I diss. 10,5 KI diss.}$

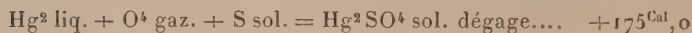
Premier cycle.



Deuxième cycle.



La valeur moyenne est $175^{\text{Cal}},0$ et l'on a donc



La chaleur de formation du sulfate mercurieux solide, calculée à partir des éléments pris dans leur état actuel, se trouvant ainsi fixée, nous pourrons facilement, de cette quantité, déduire les principales données thermiques relatives à ce composé. Pour cela, il suffit de rappeler que nous avons trouvé la chaleur de formation de l'oxyde mercurieux égale à $+22^{\text{Cal}},2$. Quant à l'acide sulfurique, nous utiliserons les déterminations de M. Berthelot, qui nous ont déjà servi, du reste, pour nos calculs relatifs au sulfate mercurique neutre.

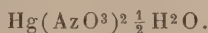
On trouve ainsi que

$\text{Hg}^2 \text{ liq.} + \text{O}^4 \text{ gaz.} + \text{S sol.} = \text{Hg}^2 \text{SO}^4 \text{ sol.}$	dégage....	+ 175,00
$\text{Hg}^2 \text{O sol.} + \text{SO}^3 \text{ sol.} = \text{Hg}^2 \text{SO}^4 \text{ sol.}$		+ 49,00
$\text{Hg}^2 \text{O sol.} + \text{SO}^4 \text{H}^2 \text{ diss.} = \text{Hg}^2 \text{SO}^4 \text{ sol.} + \text{H}^2 \text{O liq.}$	...	+ 11,80
$\text{Hg}^2 \text{O sol.} + \text{SO}^4 \text{H}^2 \text{ pur et liq.}$		
$= \text{H}^2 \text{SO}^4 \text{ sol.} + \text{H}^2 \text{O liq.}$		+ 28,80

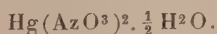
CHAPITRE III.

AZOTATES DE MERCURE.

I. — AZOTATE MERCURIQUE NEUTRE.



1. *Préparation.* — J'ai obtenu le sel qui a servi à mes déterminations en attaquant le mercure par de l'acide nitrique concentré, et en faisant bouillir avec un excès d'acide jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs nitreuses. La liqueur, d'abord concentrée doucement à l'aide de la chaleur, est abandonnée sur de la chaux vive. Au bout de quelques jours, il se dépose de magnifiques cristaux transparents, que l'on met à essorer sur des plaques de porcelaine. On les abandonne ensuite, à l'abri de la lumière, sous une cloche contenant de la chaux vive. De temps en temps, on fait un prélèvement que l'on soumet à l'analyse. Ce n'est qu'au bout de six semaines que j'ai obtenu un produit non altéré et répondant à la formule indiquée par Millon :



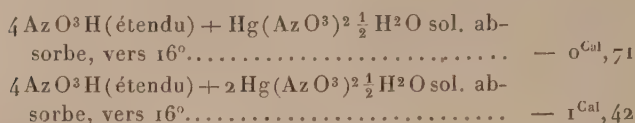
Voici l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	59,70	60,06
Az O ³	37,04	37,23

C'est un corps extrêmement hygroscopique.

2. *Données thermochimiques.* — A. J'ai mesuré la cha-

leur de dissolution de ce sel dans l'acide azotique étendu ;
j'ai trouvé que



B. J'ai déterminé la chaleur de formation de l'azotate de mercure solide, à partir de l'acide nitrique étendu et de l'oxyde de mercure précipité, par trois méthodes :

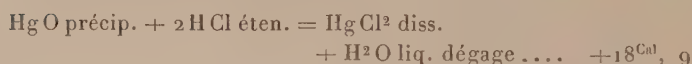
α . J'ai dissous ce sel dans l'acide chlorhydrique étendu ;
j'ai trouvé, vers 16° , que



L'expérience m'a également montré qu'à la même température



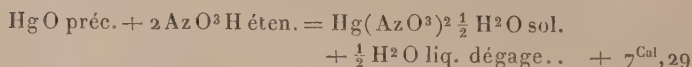
On a, d'ailleurs, d'après M. Berthelot,



En appliquant, comme nous l'avons fait pour le sulfate mercurique, le théorème relatif aux actions réciproques des acides sur les sels qu'ils forment avec une même base, nous aurons

$$x + 11,70 = 18,90 + 0^{\text{Cal}}, 09;$$

d'où l'on tire



D'autres expériences, faites vers 14° et sur un échantillon différent d'azotate de mercure, m'ont donné, pour la dissolution de ce sel dans l'acide chlorhydrique étendu, la valeur $12^{\text{Cal}}, 0$.

Comme à cette température la neutralisation de l'oxyde de mercure par l'acide chlorhydrique dégage $19^{\text{Cal}}, 25$, on aura

$$x + 12^{\text{Cal}}, 0 = 19, 25 + 0, 09;$$

d'où l'on conclut

$$\begin{aligned} \text{Hg O préc.} + 2 \text{Az O}^3 \text{H étén.} &= \text{Hg}(\text{Az O}^3)^2 \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O sol.} \\ &+ \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O liq. dégage..} + 7^{\text{Cal}}, 34 \end{aligned}$$

valeur très concordante avec la précédente.

b. J'ai dissous 1 molécule de nitrate mercurique solide cristallisé dans 2 molécules d'acide cyanhydrique étendu. Ce qui m'a donné, à 15° ,

$$\text{Hg O}(\text{Az O}^3)^2 \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O sol.} + 2 \text{H Cy étendu dégage....} + 24^{\text{Cal}}, 04$$

A la même température, la réaction inverse donne

$$\text{Hg Cy}^2 \text{ diss.} + 2 \text{Az O}^3 \text{H diss. dégage.....} + 0^{\text{Cal}}, 085$$

On a aussi, à 15° ,

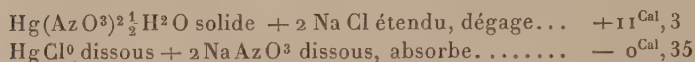
$$\begin{aligned} \text{Hg O précip.} + 2 \text{H Cy étendu} &= \text{Hg Cy}^2 \text{ étendu} \\ &+ \text{H}^2 \text{O liq. dégage..} + 31^{\text{Cal}}, 0 \end{aligned}$$

L'application du même théorème que dans le cas précédent, nous donne

$$\begin{aligned} \text{Hg O préc.} + 2 \text{Az O}^3 \text{H ét.} &= \text{Hg}(\text{Az O}^3)^2 \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O sol.} \\ &+ \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O liq. dégage..} + 7^{\text{Cal}}, 04 \end{aligned}$$

c. Enfin, j'ai dissous le nitrate mercurique dans une solution étendue de chlorure de sodium; cette réaction n'est pas intégralement complète. Il reste une très petite quantité d'azotate tribasique, qui ne se dissout pas quoique l'on constate que la liqueur au contact de laquelle il se trouve soit acide. J'ai observé un phénomène du même genre, mais plus marqué, en essayant de dissoudre le sulfate mercurique neutre dans le chlorure de sodium en solution étendue. La proportion d'azotate basique non dissous est très minime, aussi cette réaction peut-elle être

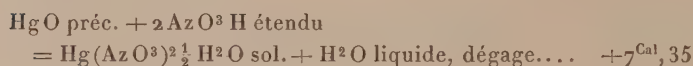
néanmoins utilisée pour mesurer la chaleur de formation de l'azotate mercurique. Elle fournit, du reste, des résultats très concordants avec ceux obtenus à l'aide des autres procédés. J'ai aussi mesuré la chaleur dégagée par la réaction inverse, c'est-à-dire par l'action d'une solution étendue de nitrate de sodium sur une solution de bichlorure de mercure; j'ai trouvé, vers 15°, que



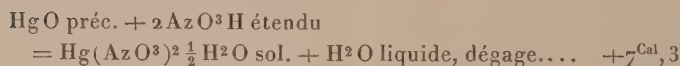
Les chaleurs de neutralisation des acides nitrique et chlorhydrique par la soude étant égales, et celle de l'acide chlorhydrique par l'oxyde mercurique étant égale à $19^{\text{Cal}}, 0$, on aura

$$x + 11^{\text{Cal}}, 3 = 19^{\text{Cal}}, 0 - 0^{\text{Cal}}, 35,$$

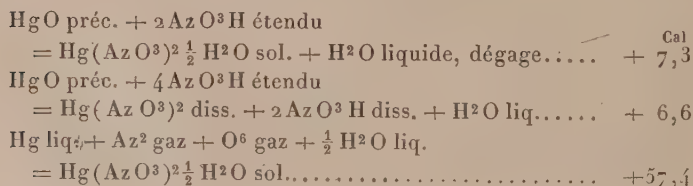
ce qui donne



J'adopterai le nombre $7^{\text{Cal}}, 3$,



3. Nous avons trouvé que la chaleur d'oxydation du mercure était égale à $21^{\text{Cal}}, 5$. En employant dans nos calculs les données relatives à l'acide azotique, déterminées par M. Berthelot, c'est-à-dire en admettant que $\text{Az gaz} + \text{O}^3 \text{ gaz} + \text{Hg gaz} = \text{AzO}^3 \text{H dégage} + 48^{\text{Cal}}, 8$ dans l'état dissous et $+ 42^{\text{Cal}}, 2$ dans l'état solide, nous aurons



II. — AZOTATE MERCURIQUE TRIBASIQUE.



1. *Préparation.* — On traite l'azotate neutre par l'eau, il se forme un précipité blanc qu'on lave avec de l'eau aiguisée d'acide azotique. Après l'avoir essoré entre des doubles de papier, on le sèche à l'étuve à 100°.

Dans la décomposition de l'azotate neutre par l'eau, il faut éviter d'employer un excès de ce dernier corps, sans cela on obtient un précipité plus ou moins jaune, qui est de l'azotate tribasique altéré.

Voici l'analyse du produit que j'ai utilisé pour exécuter mes déterminations calorimétriques :

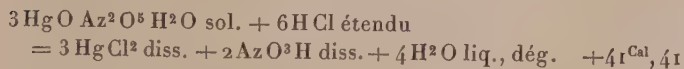
	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	77,50	77,52
Az ² O ⁵	13,84	13,95
H ² O.....	»	2,32

2. *Données thermochimiques.* — A. J'ai trouvé, pour la chaleur de dissolution de ce sel dans l'acide azotique étendu,

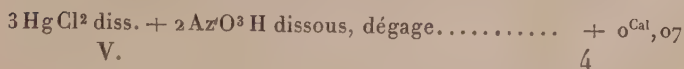


B. J'ai employé deux procédés pour déterminer la chaleur de formation de ce composé :

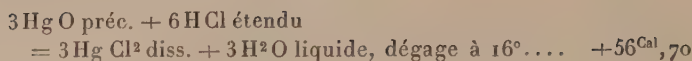
a. Je l'ai dissous dans la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour neutraliser les trois molécules d'oxyde de mercure qu'il contient. J'ai observé vers 16° que



J'ai également observé à 16° que

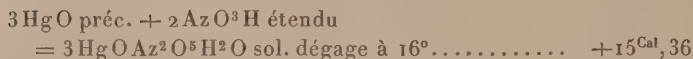


Sachant que

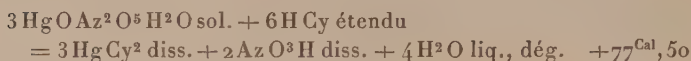


nous aurons

$$x + 41^{\text{Cal}}, 41 = 56^{\text{Cal}}, 70 + 0^{\text{Cal}}, 07;$$



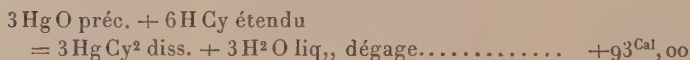
b. Dans 6 molécules d'acide cyanhydrique étendu, j'ai dissous 1 molécule de nitrate mercureux tribasique, j'ai trouvé, à 15° ,



J'ai également observé à 15° que



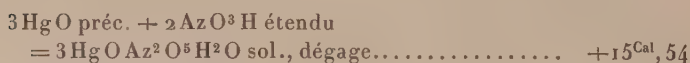
On a aussi, à la même température,



Nous aurons entre ces diverses données la relation

$$x + 77^{\text{Cal}}, 50 = 93^{\text{Cal}}, 00 + 0^{\text{Cal}}, 06,$$

d'où l'on conclut



J'adopterai la valeur moyenne $15^{\text{Cal}}, 45$,



3. Les diverses données que nous avons obtenues ou utilisées au cours de l'étude de l'azotate mercurique

neutre nous permettent de calculer les effets thermiques correspondant aux principales métamorphoses de l'azotate tribasique. Je les résume ici :

3 Hg O préc. + 2 Az O ³ H étendu	
= 3 Hg O Az ² O ³ H ² O sol., dégage.....	+ 15,45 ^{Cal}
Hg O Az ⁴ O ⁵ . $\frac{1}{2}$ H ² O sol. + 2 Hg O préc. + $\frac{1}{2}$ H ² O liq.	
= 3 Hg O Az ² O ³ H ² O sol., dégage.....	+ 8,09
3 Hg O préc. + 2 Az O ³ H sol.	
= 3 Hg O Az ² O ³ H ² O sol., dégage.....	+ 28,65

III. — ACTION DE L'EAU SUR L'AZOTATE MERCURIQUE NEUTRE.

1. M. Ditte a fait de la dissociation par l'eau de l'azotate mercurique neutre, une étude parallèle à celle qu'il avait faite de l'action du même réactif sur le sulfate de mercure correspondant. Aussi était-il intéressant d'examiner cette réaction dans le calorimètre, comme je l'ai fait pour le sulfate.

J'ai fait agir un grand excès d'eau sur l'azotate neutre et j'ai trouvé que

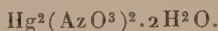
Hg (Az O ³) ² . $\frac{1}{2}$ H ² O sol. + 10 ^{lit} d'eau	
= $\frac{13}{16}$ Hg (Az O ³) ² diss. + $\frac{1}{16}$ Az O ³ H diss.	
+ $\frac{3}{16}$ 3 Hg O Az ² O ³ H ² O précip., absorbe.....	— 1 ^{Cal} , 2

Le calcul indique — 0^{Cal}, 99.

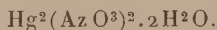
La transformation totale d'une molécule d'azotate neutre en azotate tribasique et acide azotique étendu absorberait — 2^{Cal}, 21, et la redissolution du sel basique ainsi formé dans un excès d'acide dégage + 1^{Cal}, 26. La réaction la moins endothermique correspondra à la formation d'une liqueur nitrique saturée d'azotate tribasique; ce qui est conforme aux expériences de M. Ditte.

2. Nous pouvons donc conclure que, dans l'action de l'eau sur l'azotate mercurique neutre, de toutes les réactions possibles, c'est celle qui est la moins endothermique qui se produit.

IV. — AZOTATE MERCUREUX NEUTRE.



1. *Préparation.* — J'ai obtenu le nitrate mercureux qui a servi à mes déterminations (et que j'ai aussi utilisé pour préparer les divers sels mercureux dont j'ai fait l'étude thermique) en faisant digérer, pendant quelques jours, du mercure en excès avec de l'acide azotique pur étendu d'un demi-volume d'eau. Ce procédé m'a fourni de magnifiques cristaux transparents, prismatiques, courts; essorés entre des doubles de papier, ils répondent à la formule :



En voici l'analyse :

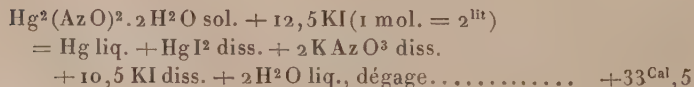
	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	71,30	71,32
Az ² O ⁶	22,00	22,14
H ² O.....	»	6,42

2. *Données thermiques.* — A. J'ai mesuré la chaleur de dissolution de ce sel dans l'acide azotique étendu. J'ai trouvé, vers 12°, que



B. Pour mesurer la chaleur de formation de l'azotate mercureux, j'ai utilisé les mêmes méthodes que pour le sulfate correspondant. J'ai fait les quatre séries d'expériences suivantes :

a. Sur une molécule d'azotate mercureux solide, j'ai fait agir un excès (12,5 molécules) d'iode de potassium, 1 molécule étant dissoute dans 2^{lit} d'eau. J'ai trouvé, vers 12°,



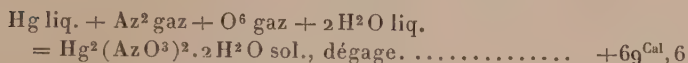
J'ai aussi observé, vers 12°, que



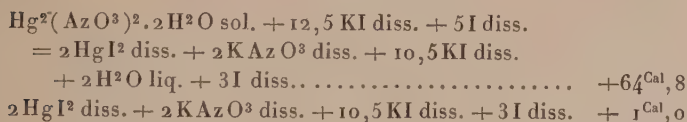
Sachant que dans les mêmes conditions, la formation (à partir des éléments pris dans leur état actuel) de 2 KI dissous dégage $+150^{\text{Cal}}, 2$, celle de Hg I^2 dissous $30^{\text{Cal}}, 8$ et que celle de 2 K Az O³ dissous dégage $221^{\text{Cal}}, 7$, on en conclut

$$x + 33,5 + 150,2 = 30^{\text{Cal}}, 8 + 221,7 + 0,8,$$

ce qui donne



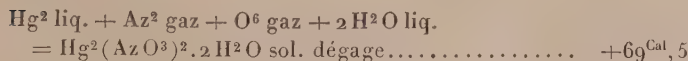
b. Dans ce second essai j'ai fait agir sur le nitrate mercurieux un excès d'iodure de potassium ioduré de façon à transformer tout le mercure en iodure mercurique. Puis j'ai mesuré la chaleur dégagée par les actions réciproques qui s'exercent entre les produits de cette réaction au sein de la liqueur finale. J'ai trouvé, vers 12°,



En utilisant les mêmes données auxiliaires que dans le cas précédent, et tenant compte de la chaleur de dissolution de I², soit $-0^{\text{Cal}}, 2$, on obtient l'égalité

$$x + 150,2 + 64,8 - 0,2 = 30,8 + 221,7 + 1^{\text{Cal}}, 0,$$

ce qui donne



C. Dans cette expérience, j'ai fait agir un excès d'iodure de potassium sur le nitrate mercurieux dissous dans

l'acide azotique étendu, puis, j'ai mesuré les effets thermiques dus aux actions réciproques qui s'exercent entre les produits de la réaction. En tenant compte des effets dus aux dilutions, on a

$$\begin{aligned} & \text{Hg}^2(\text{AzO}^3)^2 \text{ diss.} + \text{AzO}^3\text{H diss.} + 12,5 \text{ KI diss.} \\ & = \text{Hg liq.} + \text{HgI}^2 \text{ diss.} + 2 \text{ KAzO}^3 \text{ diss.} \\ & \quad + \text{AzO}^3\text{H diss.} + 10,5 \text{ KI dissous.} \dots\dots\dots + 46^{\text{Cal}}, 4 \\ & \text{HgI}^2 \text{ diss.} + 2 \text{ KAzO}^3 \text{ diss.} + 10,5 \text{ KI diss.} + \text{AzO}^3\text{H diss.} \quad + 1^{\text{Cal}}, 0 \end{aligned}$$

Nous avons trouvé, d'autre part, que

$$\begin{aligned} & \text{Hg}^2(\text{AzO}^3)^2. 2 \text{ H}^2\text{O sol.} + \text{AzO}^3\text{H étendu} \\ & = \text{Hg}^2(\text{AzO}^3)^2 \text{ diss.} + 2 \text{ H}^2\text{O liq.} \\ & \quad + \text{AzO}^3\text{H étendu, absorbe.} \dots\dots\dots + 12^{\text{Cal}}, 4 \end{aligned}$$

En remarquant que la dilution est ici différente de celle réalisée dans l'expérience précédente, on aura, pour la formation de 2 KI dissous, $+ 150^{\text{Cal}}, 0$ et pour

$$2 \text{ KAzO}^3 \text{ diss.} : + 221^{\text{Cal}}, 4.$$

Les autres données auxiliaires étant les mêmes, nous aurons

$$x + 46^{\text{Cal}}, 4 + 150^{\text{Cal}}, 0 = 30,8 + 221^{\text{Cal}}, 4 + 1^{\text{Cal}}, 0 + 12^{\text{Cal}}, 4,$$

d'où l'on conclut

$$\begin{aligned} & \text{Hg}^2 \text{ liq.} + \text{Az}^2 \text{ gaz} + \text{O}^6 \text{ gaz} + 2 \text{ H}^2\text{O liq.} \\ & = \text{Hg}^2(\text{AzO}^3)^2. 2 \text{ H}^2\text{O sol., dégage.} \dots\dots\dots + 69^{\text{Cal}}, 2 \end{aligned}$$

D. Sur le nitrate mercureux dissous dans l'acide azotique étendu, j'ai fait agir un excès d'iodure de potassium ioduré; j'ai obtenu, vers 12° ,

$$\begin{aligned} & \text{Hg}^2(\text{AzO}^3)^2 \text{ diss.} + \text{AzO}^3\text{H diss.} + 12,5 \text{ KI diss.} + 5 \text{ I diss.} \\ & = 2 \text{ HgI}^2 \text{ diss.} + 10,5 \text{ KI diss.} + 3 \text{ I diss.} \\ & \quad + 2 \text{ KAzO}^3 \text{ diss.} + \text{AzO}^3\text{H diss.} \dots\dots\dots + 77^{\text{Cal}}, 7 \end{aligned}$$

On a également, à 12° ,

$$\begin{aligned} & 2 \text{ HgI}^2 \text{ diss.} + 10,5 \text{ KI diss.} + 3 \text{ I diss.} + 2 \text{ KAzO}^3 \text{ diss.} \\ & \quad + \text{AzO}^3\text{H diss.} \dots\dots\dots + 1^{\text{Cal}}, 2 \end{aligned}$$

En se servant des mêmes données auxiliaires que précédemment, et en tenant compte de la chaleur de dissolution de I^2 , soit $-0^{Cal}, 2$, on obtient

$$x + 77,7 + 150^{Cal}, 0 - 0,2 = 221,4 + 30,8 + 30,8 + 12,4 + 1,2,$$

d'où l'on déduit

$$\begin{aligned} &Hg^2 \text{ liq.} + Az^2 \text{ gaz.} + O^6 \text{ gaz.} + 2H^2O \text{ liq.} \\ &= Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O \text{ sol.} \text{ dégage} \dots \dots \dots + 69^{Cal}, 3 \end{aligned}$$

J'adopterai comme valeur moyenne, pour la chaleur de formation du nitrate mercureux cristallisé à partir des éléments pris dans leur état actuel,

$$\begin{aligned} &Hg^2 \text{ liq.} + Az^2 \text{ gaz.} + O^6 \text{ gaz.} + 2H^2O \text{ liq.} \\ &= Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O \text{ sol.} \text{ dégage} \dots \dots \dots + 69^{Cal}, 4 \end{aligned}$$

3. J'ai établi que la chaleur de formation de l'oxyde mercureux était égale à $22^{Cal}, 2$. En employant dans nos calculs les données relatives à l'acide nitrique qui nous ont servi pour le nitrate mercurique, nous aurons

$$\begin{aligned} &Hg^2 \text{ liq.} + Az^2 \text{ gaz.} + O^6 \text{ gaz.} + 2H^2O \text{ liq.} \\ &= Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O \text{ sol.} \text{ dégage} \dots \dots \dots + 69,4^{Cal} \\ &Hg^2 \text{ liq.} + Az^2 \text{ gaz.} + O^6 \text{ gaz.} + AzO^3H \text{ diss.} \\ &= Hg^2(AzO^3)^2 \text{ diss.} + AzO^3H \text{ diss.} \dots \dots \dots + 57,0 \\ &Hg^2O \text{ sol.} + 3AzO^3H \text{ diss.} \\ &= Hg^2(AzO^3)^2 \text{ diss.} + AzO^3H \text{ diss.} + H^2O \text{ liq.} \dots \dots + 6,23 \\ &Hg^2O \text{ sol.} + 2AzO^3H \text{ diss.} \\ &= Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O \text{ sol.} \dots \dots \dots + 18,63 \end{aligned}$$

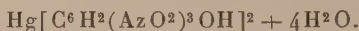
CHAPITRE IV.

I. — PICRATE MERCURIQUE.

Liebig, en dissolvant de l'oxyde de mercure dans l'acide picrique, obtint des cristaux orangés qu'il dit être le picrate mercurique : cependant, il ne fit pas connaître la composition exacte de ce composé. J'ai donc dû reprendre

l'étude chimique de ce sel, avant de déterminer les principales données thermiques qui le concernent.

1. *Préparation.* — A une solution d'acide picrique (45^{gr},8 d'acide dissous dans 2^{lit} d'eau) maintenue vers 80° on ajoute, par très petites quantités, de l'oxyde jaune de mercure récemment précipité et non desséché [21^{gr} de HgO pour 45^{gr},8 de C⁶H²(AzO²)³OH]. Au début, l'oxyde jaune de mercure se dissout aisément, mais la dissolution devient plus difficile, et il est nécessaire de chauffer plusieurs heures pour achever complètement la saturation de l'acide picrique. La liqueur, filtrée et concentrée doucement, abandonne, par refroidissement, de belles aiguilles brillantes orangées. Séchées entre des doubles de papier, elles répondent à la formule



Voici l'analyse :

	Préparations		Théorie.
	première.	deuxième.	
Hg.....	26,87	27,10	27,47
H ² O.....	»	9,80	9,89

Le dosage du mercure, dans le produit séché à 130°, donne

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	30,08	30,48

2. *Propriétés.* — Ce corps est assez soluble dans l'eau; la solution ainsi obtenue peut être portée à l'ébullition, sans qu'il se produise de sel basique, ce qui contraste avec l'acétate de mercure observé par M. Berthelot. Chauffé à 130°, il se déshydrate complètement, en se décomposant légèrement; on constate, en effet, la volatilisation d'une très petite quantité d'acide picrique.

3. *Données thermiques.* — A. J'ai mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide picrique par l'oxyde de mer-

cure, par les mêmes méthodes que j'ai utilisées pour le sulfate et le nitrate mercuriques. J'ai employé trois procédés différents.

a. Sur une solution étendue de picrate mercurique j'ai fait agir une solution équivalente d'acide chlorhydrique. Puis j'ai mesuré l'effet inverse correspondant à l'action de l'acide picrique en solution étendue sur le bichlorure de mercure dissous.

J'ai ainsi trouvé vers 12° que

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg}[\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2 \text{ 1 mol.} \\ \quad = 32^{\text{lit}} + 2\text{HCl}(\text{1 mol.} = 8^{\text{lit}}) \text{ dégage.....} + 13^{\text{Cal}},6 \\ \text{HgCl}^2(\text{1 mol.} = 8^{\text{lit}}) \\ \quad + 2\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{OH}(\text{1 mol.} = 20^{\text{lit}}) \text{ dégage.....} + 0^{\text{Cal}},0 \end{array} \right.$$

On a d'ailleurs, d'après M. Berthelot,

$$\begin{array}{l} \text{HgO préc.} + 2\text{HCl étendu} \\ \quad = \text{HgCl}^2 \text{ diss.} + \text{H}^2\text{O liq. vers 12°.....} + 19^{\text{Cal}},6 \end{array}$$

ce qui donne

$$x + 13,6 = 19,6 + 0,0,$$

d'où l'on déduit

$$\begin{array}{l} \text{HgO préc.} + 2\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{OH diss.} \\ \quad = \text{Hg}[\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2 + \text{H}^2\text{O liq. dégage.....} + 6^{\text{Cal}},0 \end{array}$$

b. Le second procédé que j'ai mis en œuvre, pour mesurer la chaleur de neutralisation de l'acide picrique par l'oxyde de mercure, consiste à faire réagir une solution d'acide cyanhydrique sur le picrate de mercure dissous, puis à effectuer la réaction inverse, c'est-à-dire faire réagir l'acide picrique, en solution étendue, sur le cyanure de mercure dissous. L'expérience montre que, vers 12°,

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg}[\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2 \text{ 1 mol.} \\ \quad = 32^{\text{lit}} + 2\text{HCy}(\text{1 mol.} = 8^{\text{lit}}) \text{ dégage.....} + 24^{\text{Cal}},64 \\ \text{HgCy}^2(\text{1 mol.} = 8^{\text{lit}}) \\ \quad + 2\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{OH}(\text{1 mol.} = 20^{\text{lit}}) \text{.....} + 0^{\text{Cal}},04 \end{array} \right.$$

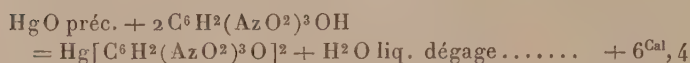
A la même température, M. Berthelot a trouvé que



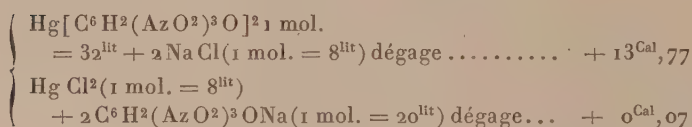
On a l'égalité

$$x + 24,64 = 31^{\text{Cal}},0 + 0^{\text{Cal}},04,$$

d'où l'on tire



c. Dans ce troisième essai, j'ai appliqué la méthode des doubles décompositions réciproques. J'ai mesuré les effets thermiques correspondant à l'action du chlorure de sodium dissous sur le picrate mercurique dissous, et à la réaction inverse du picrate de sodium sur le bichlorure de mercure. J'ai trouvé, vers 12° , que



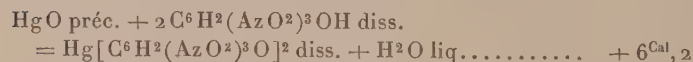
Les chaleurs de neutralisation des acides picrique et chlorhydrique, par la soude, étant égales, et celle de l'acide chlorhydrique, par l'oxyde mercurique, étant égale à $+19^{\text{Cal}},6$, on en conclut

$$x + 13,77 = 19,6 + 0,07,$$

ce qui donne



La moyenne générale que j'adopterai est



B. Pour mesurer la chaleur de formation de l'hydrate du picrate de mercure, j'ai dissous le sel anhydre et son

hydrate dans une même solution de chlorure de sodium :

Dissolution de $\text{Hg}[\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2 4\text{H}^2\text{O}$, dans 2 NaCl étendu, dégage vers 12°	+ $1^{\text{Cal}},3$
Dissolution de $\text{Hg}[\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2$, dans 2 NaCl étendu, dégage vers 12°	+ $9^{\text{Cal}},0$

De ces nombres on déduit :

Picrate mercurique solide + $4\text{H}^2\text{O}$ liq.....	+ $7^{\text{Cal}},7$
Picrate mercurique solide + $4\text{H}^2\text{O}$ sol.....	+ $2^{\text{Cal}},06$

D'autre part, sachant que

$$[\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2 \text{Hg diss.} + 2 \text{Na Cl dissous dégage.} + 13^{\text{Cal}},77$$

on déduira de ces même nombres, par différence, les chaleurs de dissolution du picrate mercurique soit anhydre, soit hydraté.

La chaleur de dissolution du picrate mercurique anhydre dans l'eau pure est égale à $(+ 9^{\text{Cal}},3 - 13^{\text{Cal}},7) = - 4^{\text{Cal}},7$.

La chaleur de dissolution du picrate mercurique hydraté dans l'eau pure est égale à $(+ 1^{\text{Cal}},3 - 13^{\text{Cal}},7) = - 12^{\text{Cal}},4$.

La chaleur de formation de l'acide picrique, calculée à partir des éléments pris dans leur état actuel (carbone diamant), étant égale à $46^{\text{Cal}},8$ pour l'acide solide et à $+ 39^{\text{Cal}},7$ pour l'acide dissous; la chaleur d'oxydation du mercure étant de $21^{\text{Cal}},5$, nous aurons

$\text{HgO sol.} + 2\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3\text{OH diss.}$ = $\text{Hg}[\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2 \text{diss.} + \text{H}^2\text{O liq.} \dots \dots \dots$	+ $6^{\text{Cal}},2$
$\text{HgO sol.} + 2\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3\text{OH diss.}$ = $\text{Hg}[\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2 \text{sol.} + \text{H}^2\text{O liq.} \dots \dots \dots$	+ $10,9$
$\text{HgO sol.} + 2\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3\text{OH sol.}$ = $\text{Hg}[\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2 \text{sol.} + \text{H}^2\text{O sol.} \dots \dots \dots$	- $3,3$
$2(\text{C}^6 \text{ diam.} + \text{H}^2 \text{ gaz.} + \text{Az}^3 \text{ gaz.} + \text{O}^6 \text{ gaz} \text{O}^6 \text{ gaz}) + \text{Hg liq.}$ = $\text{Hg}[\text{C}^6\text{H}_2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2 \text{sol. dégage.} \dots \dots \dots$	+ $46,1$

4. Si nous comparons ces chiffres à ceux qui ont été obtenus par M. Berthelot, pour l'acétate, le chlorure et le

cyanure de mercure, autres sels solubles du même métal, nous voyons que le picrate vient se ranger à côté de l'acétate dont la chaleur de formation, calculée à partir de l'oxyde de mercure précipité et de l'acide acétique étendu, est égale à $+6^{\text{Cal}},0$.

On remarquera aussi que, tandis que l'acide picrique, opposé à l'acide cyanhydrique vis-à-vis de la potasse, le déplace dans la dissolution même et sans précipitation, avec un dégagement de chaleur de $+10^{\text{Cal}},7$, qui répond à la prépondérance thermique du premier acide vis-à-vis de cette base, au contraire, vis-à-vis de l'oxyde de mercure, c'est l'acide cyanhydrique qui déplace complètement l'acide picrique, avec mise en liberté de $+12^{\text{Cal}},4$ pour chaque molécule d'acide, ce qui répond à l'inversion thermique des deux acides en présence de l'oxyde de mercure.

De même, tandis que, vis-à-vis de la potasse, l'acide picrique et l'acide chlorhydrique dégagent la même quantité de chaleur, soit $+13^{\text{Cal}},7$, pour 1 molécule de chacun de ces acides, vis-à-vis de l'oxyde mercurique, 1 molécule d'acide chlorhydrique déplace complètement ou sensiblement 1 molécule d'acide picrique avec mise en liberté de $+6^{\text{Cal}},7$.

Ces renversements d'affinité sont à rapprocher de ceux que M. Berthelot a fait ressortir pour les acides halogènes ainsi que pour les acides acétique et oxalique, opposés vis-à-vis de l'oxyde de mercure.

II. — ACÉTATE MERCUREUX.

1. *Préparation.* — Ce sel s'obtient facilement en précipitant une dissolution étendue de nitrate mercurieux dans l'acide nitrique par une solution d'acétate de soude en léger excès. Il se fait un abondant précipité constitué par de belles lamelles blanches nacrées. On les recueille sur un filtre, on les lave avec de l'eau aiguisée d'acide acé-

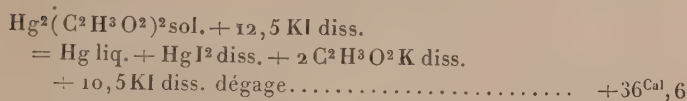
tique et on les sèche à l'étuve à 100° à l'abri de la lumière. Il faut éviter de chauffer davantage, car il pourrait y avoir volatilisation d'acide acétique; ce qui se reconnaît facilement à la présence de points jaunes et rouges à la surface des cristaux d'acétate mercureux.

Voici l'analyse du produit que j'ai utilisé pour mes expériences calorimétriques :

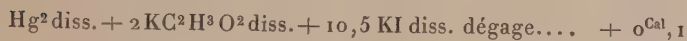
	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	77,04	77,22
C ² H ³ O ²	»	22,77

2. *Données thermiques.* — J'ai suivi, pour l'étude thermique de ce sel, la même marche que pour le sulfate et l'azotate de protoxyde de mercure :

a. Sur une molécule d'acétate mercureux solide, j'ai fait agir 12^{mol},5 d'iode de potassium (1^{mol} = 2^{lit}). J'ai trouvé vers 14°



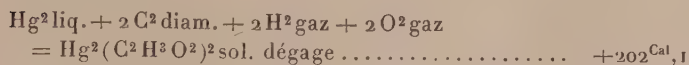
J'ai également observé à 14° que



La formation de 2KC²H³O² dissous dans les mêmes conditions dégage +358^{Cal},0, celle de HgI² diss. +30^{Cal},8 et celle de 2KI +150^{Cal},2; on en déduit

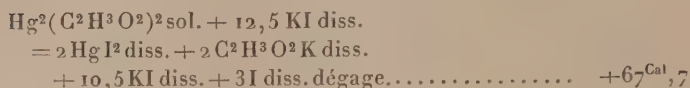
$$x + 150^{\text{Cal}},2 + 36^{\text{Cal}},6 = 30^{\text{Cal}},8 + 358^{\text{Cal}},0 + 0^{\text{Cal}},1$$

ce qui donne

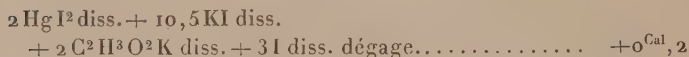


b. Sur une molécule d'acétate mercureux solide, j'ai

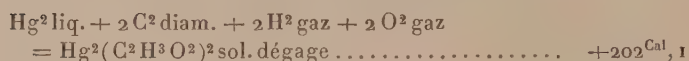
fait agir un excès d'iodure de potassium ioduré. L'expérience m'a donné, vers 14°,



J'ai également observé, dans les mêmes conditions de température et de concentration des liqueurs, que

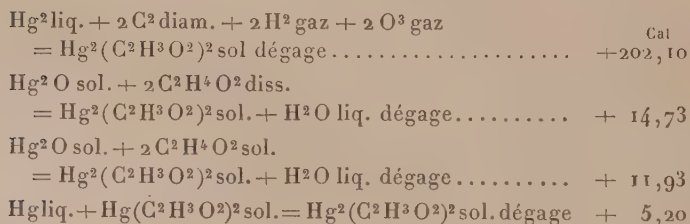


Les chaleurs de formation des divers sels qui interviennent dans ces réactions étant connues et en observant, en outre, que la dissolution de I^2 absorbe $-0^{\text{Cal}}, 2$, on tire de là



C'est cette valeur que j'adopterai.

3. Nous avons trouvé que la chaleur de formation de l'oxyde mercurieux était égale à $+22^{\text{Cal}}, 2$. En employant dans nos calculs les données rigoureusement établies pour l'acide acétique, nous aurons



DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I.

ÉTUDE THERMOCHEMIQUE DES COMBINAISONS DU CYANURE DE MERCURE AVEC LES IODURES.

I. — IODOCYANURE DE MERCURE ET DE POTASSIUM.

Ce sel a été étudié successivement par Caillot, Souville, Winckler, Preuss, Baillet. M. Berthelot a mesuré sa chaleur de formation. Je rappelle les principaux résultats qu'il a obtenus pour le composé



Chaleur de dissolution du sel dans l'eau absorbe.....	Cal -24,8
2HgCy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + 2KI(1 mol. = 2 ^{lit}) dégage.....	+ 5,4
2HgCy ² sol. + 2KI sol. + $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ liq. dégage.....	+13,0

II. — IODOCYANURE DE MERCURE ET DE SODIUM.

Cette combinaison a été étudiée par Custer. Je l'ai obtenue par la cristallisation d'une liqueur contenant 100^{gr} de cyanure de mercure pour 80^{gr} d'iodure de sodium, cristallisé. Elle répond à la formule



En voici l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	45,65	45,66
Cy.....	11,75	11,87
Na.....	5,33	5,25
I.....	28,85	28,99
H ² O.....	»	8,22

J'ai mesuré sa chaleur de formation à l'aide des données suivantes, que j'ai déterminées à la température de 16° :

1° Dissolution du sel double dans l'eau absorbe.....	Cal —22,8
2° 2 Hg Cy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + 2 Na I (1 mol. = 2 ^{lit}) dégage..	+ 5,3
3° 2 Hg Cy ² sol. + eau absorbe	— 6,0
4° 2 Na I sol. + eau dégage.....	+ 2,6

On tire des nombres ci-dessus :

Premier cycle.

2 Na I sol. + eau	Cal + 2,6
2 Hg Cy ² sol. + eau.....	— 6,0
2 Hg Cy ² diss. + 2 Na I diss.....	+ 5,3
	+ 1,9

Deuxième cycle.

2 Hg Cy ² sol. + 2 Na I sol. + 4 H ² O liq.	x
2 Hg Cy ² 2 Na I. 4 H ² O sol. + eau.....	—22,8
	$x - 22,8$

$$x - 22^{\text{Cal}}, 8 = 1^{\text{Cal}}, 9,$$

d'où l'on conclut

$$\begin{aligned} & 2 \text{ Hg Cy}^2 \text{ sol} + 2 \text{ Na I sol.} + 4 \text{ H}^2 \text{ O liq.} \\ & = \text{Hg Cy}^2 2 \text{ Na Cy. Hg I}^2 4 \text{ H}^2 \text{ O sol. dégage.....} \end{aligned} \quad +24,7$$

III. — IODOCYANURE DE MERCURE ET D'AMMONIUM.

Ce composé n'avait pas encore été signalé. En évaporant doucement au bain-marie une solution contenant 100^{gr} de cyanure de mercure et 100^{gr} d'iodure d'ammonium, on obtient de grandes lamelles nacrées, très légèrement teintées en jaune et dont la composition est exprimée par la formule



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	49,70	49,81
Cy.....	12,85	12,95
Az H ³	4,17	4,23
IH.....	31,68	31,88
H ² O	»	1,12

J'ai trouvé, vers 18°, que

1° La dissolution de la combinaison absorbe.....	^{Cal} -23,5
2° 2 Hg Cy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + 2 Az H ³ I (1 mol. = 2 ^{lit}) dégage.	+ 4,5
3° 2 Hg Cy ² sol. + eau absorbe.....	- 6,0
4° 2 Az H ³ I sol. + eau absorbe.....	- 7,0

Le même procédé de calcul que celui employé dans le cas précédent nous donne

$$x - 23^{\text{Cal}}, 5 = 4^{\text{Cal}}, 5 - 6^{\text{Cal}}, 0 - 7^{\text{Cal}}, 0,$$

d'où l'on tire

$$2 \text{ Hg Cy}^2 \text{ sol.} + 2 \text{ Az H}^3 \text{ I sol.} + \frac{1}{2} \text{ H}^2 \text{ O liq.} \\ = \text{ Hg Cy}^2.2 \text{ Az H}^3 \text{ Cy Hg I}^2. \frac{1}{2} \text{ H}^2 \text{ O sol.} \text{ dégage....} + 15^{\text{Cal}}, 0$$

IV. — IODOCYANURE DE MERCURE ET DE LITHIUM.

Dans une solution saturée de cyanure de mercure maintenue à une température de 50° à 60°, on verse une solution concentrée d'iodure de lithium (15^{gr} de Li I pour 25^{gr} de Hg Cy²). Dans la liqueur ainsi obtenue, on dissout une nouvelle quantité de cyanure mercurique que l'on additionne, comme précédemment, d'iodure de lithium. Le liquide, évaporé doucement jusqu'à consistance sirupeuse, puis filtré encore chaud, laisse déposer, par refroidissement, de grandes lamelles nacrées répondant à la formule



V.

L'analyse a donné :

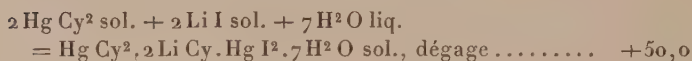
	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	42,22	44,54
Cy.....	11,80	11,58
Li	1,50	1,55
I.....	28,12	28,28
H ² O	»	14,03

L'étude thermique de ce corps m'a fourni les données suivantes, obtenues vers 15° :

1° Dissolution de la combinaison absorbe.....	^{Cal} -20,7
2° 2Hg Cy ² (1 mol.=8 ^{lit}) + 2Li I (1 mol.=2 ^{lit}) dégage.	+ 5,5
3° 2Hg Cy ² sol. + eau absorbe.....	- 6,0
4° 2Li I sol + eau dégage (Bekeloff)	+29,8

$$x + 20,7 = 5,5 - 6,0 + 29,8,$$

d'où l'on conclut



V. — IODOCYANURE DE MERCURE ET DE BARYUM.

Cette combinaison a été étudiée par Custer, qui lui a attribué la formule $2 \text{ Hg Cy}^2, \text{ Ba I}^2, 4 \text{ H}^2 \text{ O}$. En faisant cristalliser une solution contenant 100^{gr} de cyanure de mercure et 130^{gr} d'iodure de baryum, j'ai obtenu le composé



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	39,61	39,88
Cy.....	10,15	10,37
Ba.....	13,70	13,66
I.....	25,14	25,32
H ² O.....	»	10,76

L'étude thermochimique de ce composé m'a fourni les résultats suivants, obtenus vers 15° :

1° Dissolution du sel dans l'eau absorbe.....	Cal
2° 2 Hg Cy ² (1 ^{mol} = 8 ^{lit}) + Ba I ² (1 ^{mol} = 4 ^{lit}), dégage.....	— 22,00
3° 2 Hg Cy ² sol. + eau, absorbe.....	+ 5,30
4° Ba I ² sol. + eau, dégage.....	— 6,0
	+ 10,3

$$x - 22^{\text{Cal}},0 = 5^{\text{Cal}},3 - 6^{\text{Cal}},0 + 10^{\text{Cal}},3,$$

d'où l'on déduit

$$2 \text{ Hg Cy}^2 \text{ sol.} + \text{Ba I}^2 \text{ sol.} + 6 \text{ H}^2\text{O liq.} \\ = \text{Hg Cy}^2 \cdot \text{Ba Cy}^2 \cdot \text{Hg I}^2 \cdot 6 \text{ H}^2\text{O sol.}, \text{ dégage.....} + 31,6$$

VI. — IODOCYANURE DE MERCURE ET DE STRONTIUM.

Ce sel a été découvert par Custer, qui lui attribue la formule 2 Hg Cy².Sr I².6 H²O. En évaporant une solution contenant 100^{gr} de cyanure de mercure et 135^{gr} d'iodure de strontium cristallisé, j'ai obtenu de belles lamelles nacrées brillantes, dont la composition est exprimée par la formule



L'analyse a donné :

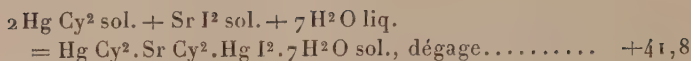
	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	41,20	41,17
Cy.....	10,70	10,69
Sr.....	8,95	9,01
I.....	26,02	26,15
H ² O.....	»	12,96

J'ai calculé la chaleur de formation de ce composé à l'aide des données suivantes, obtenues vers 15° :

1° Dissolution du sel dans l'eau absorbe.....	Cal
2° 2 Hg Cy ² (1 ^{mol} = 8 ^{lit}) + Sr I ² (1 ^{mol} = 4 ^{lit}), dégage.....	— 21,8
3° 2 Hg Cy ² sol. + eau, absorbe.....	+ 5,5
4° Sr I ² sol. + eau, dégage.....	— 6,0
	+ 20,5

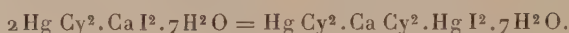
$$x - 21^{\text{Cal}},8 = 5^{\text{Cal}},5 - 6^{\text{Cal}},0 + 20^{\text{Cal}},5,$$

d'où l'on tire



VII. — IODOCYANURE DE MERCURE ET DE CALCIUM.

Poggiole, qui a signalé ce sel, lui attribue la formule $2\text{Hg Cy}^2.\text{Ca I}^2.6\text{H}^2\text{O}$. En évaporant une solution contenant 100^{gr} de cyanure de mercure et 150^{gr} d'iodure de calcium cristallisé, j'ai obtenu de belles lamelles nacrées qui ont pour composition



Voici mes analyses :

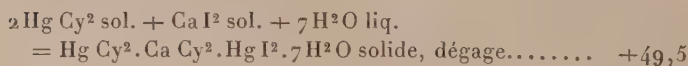
	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	43,08	43,29
Cy.....	11,14	11,25
Ca.....	4,25	4,33
I.....	27,30	27,48
H ² O.....	»	13,63

J'ai trouvé, vers 15°, que

1° La dissolution du sel absorbe.....	^{Cal} —22,4
2° $2\text{Hg Cy}^2(\text{I}^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}}) + \text{Ca I}^2(\text{I}^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$, dégage.....	+ 5,5
3° $2\text{Hg Cy}^2 + \text{eau}$, absorbe.....	— 6,0
4° $\text{Ca I}^2 + \text{eau}$, dégage.....	+27,6

$$x - 22^{\text{Cal}},4 = 5^{\text{Cal}},5 - 6^{\text{Cal}},0 + 27^{\text{Cal}},6,$$

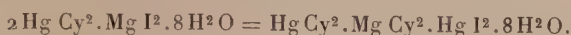
d'où l'on conclut



VIII. — IODOCYANURE DE MERCURE ET DE MAGNÉSIUM.

Dans une solution concentrée de cyanure de mercure, maintenue à une température de 60°, on projette de

l'iodure de magnésium par petite quantité, 160^{gr} d'iodure de magnésium cristallisé. Dans la liqueur ainsi obtenue on dissout une nouvelle quantité de cyanure mercurique puis on l'additionne d'iodure de magnésium. Le liquide, filtré et évaporé doucement au bain-marie, laisse déposer, par refroidissement, de grandes lamelles transparentes légèrement jaunâtres, qui, séchées entre des doubles de papier, répondent à la formule



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	43,25	43,20
Cy.....	11,16	11,23
Mg.....	2,62	2,59
I.....	27,50	27,43
H ² O.....	»	15,55

J'ai obtenu, vers 15°, les données thermiques suivantes :

1° Dissolution du sel double dans l'eau absorbe.....	Cal —20,0
2° 2Hg Cy ² (1 ^{mol} = 8 ^{lit}) + Mg I ² (1 ^{mol} = 4 ^{lit}), dégage.....	+ 5,3
3° 2Hg Cy ² sol. + eau, absorbe.....	— 6,0
4° Mg I ² sol. + eau, dégage.....	+49,8

$$x - 20^{\text{Cal}},0 = 5^{\text{Cal}},3 - 6^{\text{Cal}},0 + 49^{\text{Cal}},8,$$

ce qui donne

$$2\text{Hg Cy}^2\text{ sol.} + \text{Mg I}^2\text{ sol.} + 8\text{H}^2\text{O liq.} \\ = \text{Hg Cy}^2.\text{Mg Cy}^2.\text{Hg I}^2.8\text{H}^2\text{O solide, dégage.....} + 69,1$$

IX. — IODOCYANURE DE MERCURE ET DE CADMIUM.

Dans une solution concentrée d'iodure de cadmium, maintenue à l'ébullition, on projette du cyanure de mercure finement pulvérisé, 100^{gr} de Hg Cy² pour 160^{gr} de Cd I². La liqueur, filtrée et abandonnée sur l'acide sulfu-

rique, laisse déposer de fines lamelles transparentes ré-
pondant à la formule



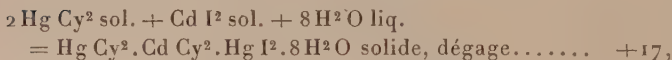
Voici l'analyse de ce corps :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	39,24	39,44
Cy.....	10,20	10,25
Cd.....	11,10	11,04
I.....	»	25,07
H ² O.....	14,69	14,20

J'ai trouvé, vers 15°, que

1° La dissolution du sel dans l'eau absorbe.....	^{Cal} — 22,3
2° 2 Hg Cy ² (1 ^{mol} = 8 ^{lit}) + Cd I ² (1 ^{mol} = 4 ^{lit}), dégage.....	+ 2,0
3° 2 Hg Cy ² sol. + eau, absorbe.....	— 6,0
4° Cd I ² sol. + eau, absorbe.....	— 1,0

$$x - 22^{\text{Cal}},3 = 2^{\text{Cal}},0 - 6^{\text{Cal}},0 - 1^{\text{Cal}},0$$



CHAPITRE II.

ÉTUDE THERMOCHIMIQUE DES COMBINAISONS DU CYANURE DE MERCURE AVEC LES BROMURES.

I. — BROMOCYANURE DE MERCURE ET DE POTASSIUM.

Brett, Caillot se sont occupés de ce sel auquel ils attribuent la formule $2 \text{ Hg Cy}^2. 2 \text{ KBr}. 2 \text{ H}^2 \text{ O}$. M. Berthelot a obtenu le composé $2 \text{ Hg Cy}^2. 2 \text{ KBr}. 3 \text{ H}^2 \text{ O}$, dont il a fait l'étude thermique. Je rappelle les principaux résultats publiés par ce savant :

$2 \text{ Hg Cy}^2. 2 \text{ KBr}. 3 \text{ H}^2 \text{ O} + \text{ eau absorbe.....}$	^{Cal} — 25,4
$2 \text{ Hg Cy}^2 \text{ diss.} + 2 \text{ KBr diss. dégage.....}$	+ 1,0
$2 \text{ Hg Cy}^2 \text{ sol.} + 2 \text{ KBr sol.} + 3 \text{ H}^2 \text{ O liq.}$	
$= 2 \text{ Hg Cy}^2. 2 \text{ KBr}. 3 \text{ H}^2 \text{ O sol.....}$	+ 12,5

II. — BROMOCYANURE DE MERCURE ET DE SODIUM.

Ce sel a été signalé par Poggiale. Je l'ai préparé en évaporant doucement une solution contenant poids égaux de cyanure de mercure et de bromure de sodium cristallisé. J'ai obtenu de jolis cristaux soyeux répondant à la formule



Voici mes analyses :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	50,81	51,15
Cy.....	13,13	13,30
Na.....	5,74	5,88
Br.....	20,50	20,46
H ² O.....	»	9,20

La chaleur de formation de cette combinaison se calcule à l'aide des données suivantes, obtenues à 15° :

1° Dissolution du sel double dans l'eau absorbe.....	— 24 ^{Cal} ,14
2° 2HgCy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + 2NaBr(1 mol. = 2 ^{lit}) dég...	+ 0,98
3° 2HgCy ² sol. + eau absorbe.....	— 6, 0
4° 2NaBr sol. + eau absorbe.....	— 1, 2

On a donc

$$x - 24^{\text{Cal}},14 = -6^{\text{Cal}},0 - 1^{\text{Cal}},2 + 0^{\text{Cal}},98,$$

d'où l'on déduit

$$\begin{aligned} 2\text{HgCy}^2\text{ sol.} + 2\text{NaBr sol.} + 4\text{H}^2\text{O liq.} \\ = 2\text{HgCy}^2.2\text{NaBr}.4\text{H}^2\text{O sol.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 18^{\text{Cal}},52 \end{aligned}$$

III. — BROMOCYANURE DE MERCURE ET D'AMMONIUM.

Cette combinaison n'avait pas encore été signalée. En évaporant une liqueur contenant 100^{gr} de cyanure de mercure et 75^{gr} de bromure d'ammonium, j'ai obtenu de

beaux cristaux répondant à la formule



Voici l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	54,22	54,34
Az H ⁶	4,50	4,62
Cy	14,02	14,13
BrH	22,10	22,01
H ² O.....	»	4,89

On a, à 16° :

1° Dissolution du sel double absorbe.....	Cal — 20,97
2° 2 Hg Cy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + 2 Az H ⁴ Br (1 mol. = 2 ^{lit}) dég.	+ 1,06
3° 2 Hg Cy ² sol. + eau absorbe.....	— 6,00
4° 2 Az H ⁴ Br sol. + eau absorbe.....	— 8, 8

$$x - 20^{\text{Cal}}, 97 = 1^{\text{Cal}}, 06 - 6^{\text{Cal}}, 0 - 8^{\text{Cal}}, 8,$$

d'où l'on déduit

$$2 \text{Hg Cy}^2 \text{ sol.} + 2 \text{Az H}^4 \text{Br sol.} + 2 \text{H}^2 \text{O liq.} \\ = 2 \text{Hg Cy}^2, 2 \text{Az H}^4 \text{Br}, 2 \text{H}^2 \text{O sol.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 7^{\text{Cal}}, 23$$

IV. — BROMOCYANURE DE MERCURE ET DE LITHIUM.

On projette du bromure de lithium, par petite quantité, dans une solution saturée de cyanure de mercure et maintenue à une température de 80°. On ajoute ainsi 60^{gr} de Li Br pour 100^{gr} de Hg Cy². La liqueur, filtrée et évaporée doucement au bain-marie, laisse déposer des cristaux ayant pour composition



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	49,40	49,75
Cy.....	12,80	12,93
Li	1,65	1,74
Br	19,70	19,90
H ² O	»	15,67

J'ai trouvé, vers 15° :

1° Dissolution du sel double dans l'eau absorbe.....	— 18,31 ^{Cal}
2° 2 Hg Cy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + 2 Li Br (1 mol. = 2 ^{lit}) dég...	+ 1,25
3° 2 Hg Cy ² + eau absorbe.....	— 6, 0
4° 2 Li Br + eau, d'après Bekeloff, dégage.....	+ 22,70
$x - 18^{\text{Cal}}, 31 = 1^{\text{Cal}}, 25 + 22^{\text{Cal}}, 70 - 6^{\text{Cal}}, 0,$	

d'où l'on tire

2 Hg Cy ² sol. + 2 Li Br sol. + 7 H ² O liq.	
= 2 Hg Cy ² , 2 Li Br, 7 H ² O sol. dégage.....	36 ^{Cal} , 26

V. — BROMOCYANURE DE MERCURE ET DE BARYUM.

Berthelot a décrit le composé 2 Hg Cy². Ba Br². 6 H² O. En concentrant au bain-marie une solution obtenue en dissolvant dans l'eau 100^{gr} de Hg Cy² et 100^{gr} de bromure de baryum cristallisé, j'ai obtenu le sel



Voici l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	43,00	43,15
Cy.....	10,90	11,22
Ba.....	14,72	14,78
Br.....	17,34	17,26
H ² O	»	13,59

J'ai observé, vers 14°, que :

1° Dissolution du sel double dans l'eau absorbe.....	— 20,98 ^{Cal}
2° 2 Hg Cy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + Ba Br ² (1 mol. = 4 ^{lit}) dég...	+ 1,29
3° 2 Hg Cy ² + eau absorbe.....	— 6,0
4° Ba Br ² + eau dégage.....	+ 4,00
$x - 20^{\text{Cal}}, 98 = 1^{\text{Cal}}, 29 - 6^{\text{Cal}}, 00 + 4^{\text{Cal}}, 0,$	

d'où l'on aura

2 Hg Cy ² sol. + Ba Br ² sol. + 7 H ² O liq.	
= 2 Hg Cy ² , Ba Br ² , 7 H ² O sol. dégage.....	+ 20 ^{Cal} , 27

VI. — BROMOCYANURE DE MERCURE ET DE STRONTIUM.

Ce sel a été également signalé par Berthémot. Je l'ai préparé en évaporant doucement une dissolution de 100^{gr} de HgCy² et de 80^{gr} de bromure de strontium cristallisé. Ce sont de fines aiguilles brillantes, qui ont pour formule



Voici mes analyses :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	46,58	46,54
Cy.....	12,00	12,10
Sr.....	10,24	10,18
Br.....	18,79	18,62
H ² O.....	»	12,56

J'ai obtenu, vers 14°, les données suivantes :

1° Dissolution du sel double dans l'eau absorbe.....	— 18,60 ^{Cal}
2° 2HgCy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + SrBr ² (1 mol. = 4 ^{lit}) dég... +	1,24
3° 2HgCy ² sol. absorbe.....	— 6,00
4° SrBr ² sol. dégage.....	+ 16,00

$$x - 18^{\text{Cal}}, 6 = 1^{\text{Cal}}, 24 - 6^{\text{Cal}}, 0 + 16^{\text{Cal}}, 0,$$

ce qui donne

$$2 \text{HgCy}^2 \text{ sol.} + \text{SrBr}^2 \text{ sol.} + 6 \text{H}^2\text{O liq.} \\ = 2 \text{HgCy}^2. \text{SrBr}^2. 6 \text{H}^2\text{O sol.} \text{ dégage.....} + 29^{\text{Cal}}, 84$$

VII. — BROMOCYANURE DE MERCURE ET DE CALCIUM.

Custer lui attribue la formule 2HgCy². CaBr². 5H²O. En évaporant une dissolution obtenue en dissolvant dans l'eau 100^{gr} de HgCy², puis 80^{gr} de CaBr² crist., on obtient de fines aiguilles brillantes, qui ont pour formule



Voici l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	48,30	48,19
Cy.....	12,60	12,53
Ca.....	4,80	4,82
Br.....	19,20	19,27
H ² O.....	»	15,18

A 15° :

1° La dissolution de ce sel absorbe.....	— 19,82
2° 2 HgCy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + CaBr ² (1 mol. = 4 ^{lit}).....	+ 1,25
3° 2 HgCy ² sol. + eau absorbe.....	— 6,00
4° CaBr ² sol. + eau dégage.....	+ 26,40

$$x - 19^{\text{Cal}},82 = 1^{\text{Cal}},25 - 6^{\text{Cal}},0 + 26^{\text{Cal}},4,$$

ce qui donne

$$2 \text{ HgCy}^2 \text{ sol.} + \text{CaBr}^2 \text{ sol.} + 7 \text{ H}^2\text{O liq.} \\ = 2 \text{ HgCy}^2, \text{CaBr}^2, 7 \text{ H}^2\text{O sol.} \text{ dégage} \dots\dots\dots + 40^{\text{Cal}},47$$

VIII. — BROMOCYANURE DE MERCURE ET DE MAGNÉSIUM.

Dans une solution saturée de cyanure de mercure, maintenue à une température de 50°, on verse goutte à goutte une solution concentrée de bromure de magnésium. On ajoute ainsi 15^{gr} de MgBr² pour 25^{gr} de HgCy². La liqueur filtrée et évaporée doucement au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, laisse déposer des lamelles blanches, nacréées, soyeuses, qui, séchées entre des doubles de papier, répondent à la formule



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	47,88	48,07
Cy.....	11,72	12,50
Mg.....	2,81	2,88
Br.....	19,27	19,23
H ² O.....	»	17,30

C'est un corps hygroscopique, très soluble dans l'eau, altérable à l'air.

J'ai fait les déterminations suivantes, à 14° :

1° La dissolution de cette combinaison absorbe	— 15,97 ^{Cal}
2° 2 Hg Cy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + Mg Br ² (1 mol. = 4 ^{lit})	+ 1,44
3° 2 Hg Cy ² sol. + eau absorbe	— 6,00
4° Mg Br ² sol. + eau Bekeloff dégage	+ 43,3

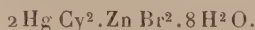
$$x - 15^{\text{Cal}},97 = 1^{\text{Cal}},44 - 6^{\text{Cal}},0 + 43^{\text{Cal}},3,$$

d'où l'on tire

$$\begin{aligned} & 2 \text{ Hg Cy}^2 \text{ sol.} + \text{Mg Br}^2 \text{ sol.} + 8 \text{ H}^2 \text{ O liq.} \\ & = 2 \text{ Hg Cy}^2 . \text{Mg Br}^2 . 8 \text{ H}^2 \text{ O sol., dégage.....} + 54,71 \end{aligned}$$

IX. — BROMOCYANURES DE MERCURE ET DE ZINC.

Dans une solution chaude et saturée de cyanure de mercure, on verse goutte à goutte une solution concentrée de bromure de zinc 46^{gr},0 de Zn Br² pour 100^{gr} de Hg Cy². A chaque addition de Zn Br², il y a formation d'un précipité blanc de cyanure de zinc; on agite pour le faire disparaître, mais on n'y réussit qu'incomplètement. On filtre pour séparer le Zn Cy² non dissous. Par refroidissement, la liqueur laisse déposer des cristaux blancs assez semblables au bromure mercurique comme aspect. Ces cristaux répondent à la formule



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	45,62	45,81
Cy.....	11,65	11,93
Zn.....	7,20	7,44
Br.....	18,26	18,32
H ² O.....	16,19	16,49

J'ai déterminé les données thermiques suivantes vers 16° :

1° La dissolution du sel double absorbe.....	^{Cal} — 20,82
2° 2 Hg Cy ² (1 ^{mol} = 8 ^{lit}) + Zn Br ² (1 ^{mol} = 4 ^{lit}).....	+ 1,33
3° 2 Hg Cy ² sol., absorbe.....	— 6,00
4° Zn Br ² sol., dégage.....	+ 15,00

$$x - 20^{\text{Cal}},82 = 1^{\text{Cal}},33 - 6^{\text{Cal}},0 + 15^{\text{Cal}},0,$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} 2 \text{ Hg Cy}^2 \text{ sol.} + \text{Zn Br}^2 \text{ sol.} + 8 \text{ H}^2 \text{O liq.} \\ = 2 \text{ Hg Cy}^2 . \text{Zn Br}^2 . 8 \text{ H}^2 \text{O solide, dégage.....} \quad + 31,15 \end{aligned}$$

X. — BROMOCYANURES DE MERCURE ET DE CADMIUM.

J'ai obtenu les deux bromocyanures suivants :

A. On projette du bromure de cadmium, par petite quantité, dans une solution saturée de HgCy² maintenue à l'ébullition. On ajoute ainsi 18^{gr} de Cd Br² pour 25^{gr} de Hg Cy². La liqueur, filtrée et évaporée doucement au bain-marie, laisse déposer, par refroidissement, de fines aiguilles répondant à la formule



Ce corps ne peut pas être reproduit à volonté dans l'état de pureté nécessaire et en quantité suffisante pour en faire son étude thermique.

B. Quand on évapore doucement au bain-marie une solution contenant 25^{gr} de HgCy² pour 30^{gr} de Cd Br², on obtient de petits cristaux grenus très durs répondant à la formule



Voici les analyses de ces corps :

	$2\text{Hg Cy}^2.\text{Cd Br}^2.4,5\text{H}^2\text{O}.$		$\text{Hg Cy}^2.\text{Cd Br}^2.3\text{H}^2\text{O}.$	
	Trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	46,82	46,67	34,78	34,60
Cy.....	12,18	12,13	8,22	8,20
Cd.....	13,16	13,06	19,21	19,37
Br.....	18,48	18,66	27,60	27,68
H ² O.....	9,43	9,45	9,35	9,34

J'ai trouvé, vers 14° :

1° Dissolution de $\text{Hg Cy}^2.\text{Cd Br}^2.3\text{H}^2\text{O}$ absorbe.....	^{Cal} -12,5
2° $2\text{Hg Cy}^2(1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}}) + \text{Cd Br}^2(1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$ dégage....	+ 0,72
3° $\text{Hg Cy}^2(1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}}) + \text{Cd Br}^2(1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$ dégage....	+ 0,60
4° Hg Cy^2 sol. + eau, absorbe.....	- 3,0
5° Cd Br^2 sol. + eau, dégage.....	+ 0,4

$$x - 12^{\text{Cal}},5 = 0^{\text{Cal}},6 - 3^{\text{Cal}},0 + 0^{\text{Cal}},4,$$

d'où

$$\begin{aligned} &\text{Hg Cy}^2 \text{ sol.} + \text{Cd Br}^2 \text{ sol.} + 3\text{H}^2\text{O liq.} \\ &= \text{Hg Cy}^2.\text{Cd Br}^2.3\text{H}^2\text{O sol.}, \text{ dégage.....} \end{aligned} \quad +10,5$$

CHAPITRE III.

ÉTUDE THERMOCHEMIQUE DES COMBINAISONS DU CYANURE DE MERCURE AVEC LES CHLORURES.

I. — CHLOROCYANURE DE MERCURE ET DE POTASSIUM.

Desfosses, Brest, Longchamp ont étudié cette combinaison, M. Berthelot a mesuré sa chaleur de formation. Voici les principaux résultats obtenus par ce savant :

$2\text{Hg Cy}^2.2\text{K Cl}.2\text{H}^2\text{O} + \text{eau}$, absorbe à 4°.....	^{Cal} -20,8
2Hg Cy^2 diss. + 2K Cl diss., dégage.....	+ 0,3
2Hg Cy^2 sol. + 2K Cl diss. + $2\text{H}^2\text{O liq.}$	
$= 2\text{Hg Cy}^2.2\text{K Cl}.2\text{H}^2\text{O sol.}$	+ 6,0

II. — CHLOROCYANURE DE MERCURE ET DE SODIUM.

Ce sel a été signalé par Poggiale qui lui a attribué la formule $\text{HgCy}^2.\text{NaCl}$; je n'ai pu réussir à le reproduire et j'ai toujours obtenu des hydrates de ce composé. En particulier, lorsque l'on évapore doucement une solution aqueuse contenant 100^{gr} de cyanure de mercure pur et 35^{gr} de chlorure de sodium, on obtient de fines aiguilles transparentes que l'on sèche entre des doubles de papier. Elles répondent à la formule



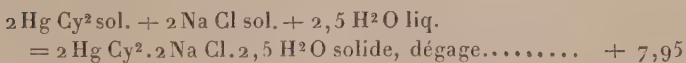
Voici les analyses :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	60,00	60,06
Cy.....	15,52	15,61
Na.....	6,80	6,90
Cl.	10,73	10,66
H ² O.....	»	6,75

On calcule la chaleur de formation de cette combinaison d'après les données suivantes, obtenues à 15° :

1° Dissolution du sel double dans l'eau absorbe.....	— 16,20 ^{Cal}
2° $2\text{Hg Cy}^2(1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}}) + 2\text{Na Cl}(1^{\text{mol}} = 2^{\text{lit}})$, dégage... ..	+ 0,33
3° $2\text{Hg Cy}^2 \text{ sol.} + \text{eau}$, absorbe.....	— 6,0
4° $3\text{Na Cl sol.} + \text{eau}$, absorbe.....	— 2,6
$x - 16^{\text{Cal}},2 = 0^{\text{Cal}},33 - 6^{\text{Cal}},0 - 2^{\text{Cal}},6,$	

d'où l'on déduit



III. — CHLOROCYANURE DE MERCURE ET D'AMMONIUM.

Poggiale a décrit le composé $2\text{HgCy}^2.2\text{AzH}^4\text{Cl}$. En évaporant une solution contenant 100^{gr} de HgCy^2 pour

65^{gr} de AzH^4Cl , j'ai obtenu l'hydrate



Voici l'analyse :

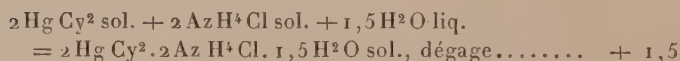
	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	62,55	62,69
CyH.....	16,38	16,61
Az H ³	5,24	5,32
Cl.....	11,15	11,12
H ² O.....	»	4,23

L'expérience m'a montré que, vers 15° :

1° La dissolution du sel double absorbe.....	— 15,10 ^{Cal}
2° 2 Hg Cy ² (1 ^{mol} = 8 ^{lit}) + 2 Az H ⁴ Cl (1 ^{mol} = 2 ^{lit}), dégage.....	+ 0,38
3° 2 Hg Cy ² sol. + eau, absorbe.....	— 6,0
4° 2 Az H ⁴ Cl sol. + eau, absorbe.....	— 8,0

$$x - 15^{\text{Cal}},10 = 0^{\text{Cal}},38 - 6^{\text{Cal}},0 - 8^{\text{Cal}},0,$$

d'où l'on tire



IV. — CHLOROCYANURE DE MERCURE ET DE LITHIUM.

Lorsqu'on évapore une solution contenant 100^{gr} de cyanure de mercure et 60^{gr} de chlorure de lithium, il se dépose des cristaux de chlorocyanure de mercure et de lithium du type $2\text{Hg Cy}^2.2\text{LiCl} + n\text{H}^2\text{O}$ (probablement $7\text{H}^2\text{O}$), mais il m'a été impossible de fixer leur composition exacte. Pendant qu'on dessèche ce corps entre des doubles de papier, il absorbe l'humidité de l'air, et il se décompose en cyanure de mercure et chlorure de lithium, lequel est absorbé par le papier.

J'ai mesuré la chaleur de formation de ce corps dans l'état dissous; j'ai trouvé, vers 15°, que



V. — CHLOROCYANURE DE MERCURE ET DE BARYUM.

Poggiale attribue à ce sel la formule $2\text{HgCy}^2.\text{BaCl}^2.4\text{H}^2\text{O}$ et Custer a décrit le composé $2\text{HgCy}^2.\text{BaCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$. L'évaporation d'une solution contenant 100^{gr} de cyanure de mercure et 80^{gr} de chlorure de baryum cristallisé m'a toujours fourni de fines aiguilles brillantes qui, essorées entre des doubles de papier, répondent à la formule



L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	49,94	49,87
Cy.....	13,10	12,97
Ba.....	16,84	17,08
Cl.....	9,01	8,85
H ² O.....	»	11,22

J'ai trouvé, vers 15°, que :

1° La dissolution du sel double absorbe.....	Cal — 17,1
2° 2HgCy^2 (1 mol. = 8 ^{lit}) + BaCl^2 (1 mol. = 4 ^{lit}) dégage.....	+ 0,45
3° 2HgCy^2 sol. + eau absorbe.....	— 6,0
4° BaCl^2 sol. + eau dégage.....	+ 2,0

$$x - 17^{\text{Cal}}, 1 = 0^{\text{Cal}}, 45 - 6^{\text{Cal}}, 0 + 2^{\text{Cal}}, 0,$$

ce qui donne

$$2\text{HgCy}^2 \text{ sol.} + \text{BaCl}^2 \text{ sol.} + 5\text{H}^2\text{O liq.} \\ = 2\text{HgCy}^2.\text{BaCl}^2.5\text{H}^2\text{O sol.} \text{ dégage.....} + 13^{\text{Cal}}, 55$$

VI. — CHLOROCYANURE DE MERCURE ET DE STRONTIUM.

Ce sel a été signalé par Poggiale. Je l'ai obtenu en faisant cristalliser une solution contenant 100^{gr} de cyanure de mercure et 85^{gr} de chlorure de strontium cristallisé. Il a pour formule



L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	52,06	51,91
Cy.....	13,35	13,50
Sr.....	11,16	11,36
Cl.....	9,15	9,21
H ² O.....	»	14,02

J'ai obtenu les données suivantes à 15° :

1° Dissolution du sel double absorbe.....	^{Cal} -15,8
2° 2HgCy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + SrCl ² (1 mol. = 4 ^{lit}) dégage.....	+ 0,45
3° 2HgCy ² sol. + eau absorbe.....	- 6,0
4° SrCl ² sol. + eau dégage.....	+ 11,0

$$x - 15^{\text{Cal}},8 = 0^{\text{Cal}},45 - 6^{\text{Cal}},0 + 11^{\text{Cal}},0,$$

d'où l'on déduit

$$\begin{aligned} &2\text{HgCy}^2 \text{ sol.} + \text{SrCl}^2 \text{ sol.} + 6\text{H}^2\text{O liq.} \\ &= 2\text{HgCy}^2. \text{SrCl}^2. 6\text{H}^2\text{O sol.} \text{ dégage.....} \quad + 21^{\text{Cal}},25 \end{aligned}$$

VII. — CHLOROCYANURE DE MERCURE ET DE CALCIUM.

J'ai préparé ce sel découvert par Poggiale en évaporant doucement une solution aqueuse de 100^{gr} de cyanure de mercure et de 100^{gr} de chlorure de calcium cristallisé.

On obtient ainsi de fines aiguilles très brillantes répondant à la formule



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	55,00	55,33
Cy.....	14,25	14,38
Ca.....	5,60	5,53
Cl.....	9,99	9,82
H ² O.....	»	14,94

On calcule la chaleur de formation de ce sel d'après les données suivantes, obtenues vers 15° :

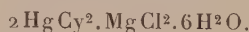
1° La dissolution du sel double qui absorbe.....	Cal — 14,60
2° 2 Hg Cy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + Ca Cl ² (1 mol. = 4 ^{lit}) dégage.....	+ 0,53
3° 2 Hg Cy ² sol. + eau absorbe.....	— 6,0
4° Ca Cl ² sol. + eau dégage.....	+ 17,4
$x - 14^{\text{Cal}}, 6 = 0^{\text{Cal}}, 5 - 6^{\text{Cal}}, 0 + 17^{\text{Cal}}, 4,$	

ce qui fait

2 Hg Cy ² sol. + Ca Cl ² sol. + 6 H ² O liq. = 2 Hg Cy ² . Ca Cl ² . 6 H ² O sol. dégage.....	+ 26 ^{Cal} , 5
--	-------------------------

VIII. — CHLOROCYANURE DE MERCURE ET DE MAGNÉSIUM.

Ce sel a été signalé par Poggiale. Je l'ai obtenu en faisant cristalliser une solution contenant 100^{gr} de cyanure de mercure et 80^{gr} de chlorure de magnésium cristallisé. Ce sont de fines aiguilles qui répondent à la formule



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	56,11	56,58
Cy.....	14,71	14,71
Mg.....	3,30	3,39
Cl.....	9,99	10,04
H ² O.....	»	15,28

J'ai trouvé, vers 16° :

1° Dissolution du sel double dans l'eau absorbe.....	Cal — 10,3
2° 2 Hg Cy ² (1 mol. = 8 ^{lit}) + Mg Cl ² (1 mol. = 4 ^{lit}) dégage.....	+ 0,55
3° 2 Hg Cy ² sol. + eau absorbe.....	— 6,0
4° Mg Cl ² sol. + eau dégage.....	+ 36,0
$x - 10^{\text{Cal}}, 3 = 0^{\text{Cal}}, 55 - 6^{\text{Cal}}, 0 + 36^{\text{Cal}}, 0,$	

d'où l'on déduit

2 Hg Cy ² sol. + Mg Cl ² sol. + 6 H ² O liq. = 2 Hg Cy ² . Mg Cl ² . 6 H ² O dégage.....	+ 40 ^{Cal} , 8
---	-------------------------

IX. — CHLOROCYANURE DE MERCURE ET DE ZINC.

Poggiale, en faisant agir le chlorure de zinc sur le cyanure de mercure, a obtenu de fines aiguilles répondant à la formule $2\text{HgCy}^2.\text{ZnCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$. J'ai aussi préparé ce corps en faisant agir le cyanure de zinc sur le bichlorure de mercure. Dans ces deux réactions on obtient aussi et le plus souvent de grosses tables prismatiques répondant à la formule



Voici les analyses de ces composés :

		$2\text{HgCy}^2.\text{ZnCl}^2.7\text{H}^2\text{O}.$			
		$2\text{HgCy}^2.\text{ZnCl}^2.6\text{H}^2\text{O}.$		Trouvé.	
	Trouvé.	Théorie.	II.	III.	Théorie.
Hg.....	52,95	53,19	52,26	52,04	52,22
C.....	6,19	6,41	Cy 13,45	13,35	13,57
Zn.....	8,67	8,64	8,36	8,48	8,48
Cl.....	9,38	9,44	9,20	9,39	9,26
H ² O....	»	14,84	16,72	16,60	16,45

C'est le corps III qui a servi à mes déterminations calorimétriques, j'ai trouvé vers 15° :

1° Dissolution du sel double absorbe.....	—13,39 ^{Ca}
2° 2HgCy^2 (1 mol. = 8 ^{lit}) + ZnCl^2 (1 mol. = 4 ^{lit}) dégage.	+ 0,90
3° 2HgCy^2 sol. + eau absorbe.....	— 6,0
4° ZnCl^2 sol. + eau dégage	+15,6

$$x - 13^{\text{Cal}}, 39 = 0^{\text{Cal}}, 9 - 6^{\text{Cal}}, 0 + 15^{\text{Cal}}, 6,$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} &2\text{HgCy}^2 \text{ sol.} + \text{ZnCl}^2 \text{ sol.} + 7\text{H}^2\text{O liq.} \\ &= 2\text{HgCy}^2.\text{ZnCl}^2.7\text{H}^2\text{O solide dégage} \dots\dots\dots + 23^{\text{Cal}}, 89 \end{aligned}$$

X. — CHLOROCYANURE DE MERCURE ET DE CADMIUM.

Dans une solution saturée de cyanure de mercure, maintenue à une température de 80°, on verse goutte à goutte

une solution concentrée de chlorure de cadmium (20^{gr} de CdCl^2 pour 25^{gr} de HgCy^2). Il y a formation d'un précipité blanc que l'on redissout en ajoutant de l'eau chaude à la liqueur. Le liquide, évaporé doucement au bain-marie, laisse déposer par refroidissement de petits cristaux grenus répondant à la formule



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	42,09	42,46
Cy.....	11,39	11,04
Cd.....	23,78	23,77
Cl.....	15,03	15,07
H ² O.....	7,68	7,64

J'ai trouvé, vers 15° :

1° Dissolution de ce sel dans l'eau absorbe.....	Cal — 9,3
2° Hg Cy^2 (1 mol. = 8 ^{lit}) + Cd Cl^2 (1 mol. = 4 ^{lit}) dégage..	+ 0,38
3° Hg Cy^2 sol. + eau absorbe.....	— 3,0
4° Cd Cl^2 sol. + eau dégage.....	+ 2,8

$$x - 9^{\text{Cal}}, 3 = 0^{\text{Cal}}, 38 - 3^{\text{Cal}}, 0 + 2^{\text{Cal}}, 8,$$

d'où l'on tire

$$\begin{aligned} &\text{Hg Cy}^2 \text{ sol.} + \text{Cd Cl}^2 \text{ sol.} + 2 \text{H}^2 \text{O liq.} \\ &= \text{Hg Cy}^2. \text{Cd Cl}^2. 2 \text{H}^2 \text{O sol. dégage.....} \quad + 6^{\text{Cal}}, 48 \end{aligned}$$

CHAPITRE IV.

DONNÉES THERMIQUES DIVERSES.

La discussion complète de la constitution des chlorocyanures, des bromocyanures et des iodocyanures exige la connaissance de certaines données thermiques, qui n'interviennent pas directement dans le calcul de la chaleur de formation de ces combinaisons. Je réunis ici ces diverses données, que j'ai été ainsi conduit à mesurer.

I.

$2 \text{Hg Cy}^2 (1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}}) + 2 \text{K Cy} (1^{\text{mol}} = 2^{\text{lit}}), \text{dégage} \dots\dots$	Cal	$+14,16$
» » $+ 2 \text{Na Cy}$ » »		$+14,20$
» » $+ 2 \text{Az H}^4 \text{Cy}$ » »		$+14,22$
» » $+ 2 \text{Li Cy}$ » »		$+14,20$
» » $+ \text{Ba Cy} (1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$ » »		$+14,20$
» » $+ \text{Sr Cy}^2$ » »		$+14,24$
» » $+ \text{Ca Cy}^2$ » »		$+14,25$
» » $+ \text{Mg Cy}^2$ » »		$+14,23$

II.

$\text{Hg Cy}^2 (1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}}) + 2 \text{K Cy} (1^{\text{mol}} = 2^{\text{lit}}), \text{dégage} \dots\dots$	Cal	$+12,40$
» » $+ 2 \text{Na Cy}$ » »		$+12,45$
» » $+ 2 \text{Az H}^4 \text{Cy}$ » »		$+12,40$
» » $+ 2 \text{Li Cy}$ » »		$+12,60$
» » $+ \text{Ba Cy}^2 (1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$ » »		$+12,40$
» » $+ \text{Sr Cy}^2$ » »		$+12,60$
» » $+ \text{Ca Cy}^2$ » »		$+12,60$
» » $+ \text{Mg Cy}^2$ » »		$+12,40$

III.

$\text{Hg Cy}^2 (1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}}) + 2 \text{K Cl} (1^{\text{mol}} = 2^{\text{lit}}), \text{dégage} \dots\dots$	Cal	$+ 0,24$
» » $+ 2 \text{Na Cl}$ » »		$+ 0,25$
» » $+ 2 \text{Az H}^4 \text{Cl}$ » »		$+ 0,26$
» » $+ 2 \text{Li Cl}$ » »		$+ 0,30$
» » $+ \text{Ba Cl}^2 (1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$ » »		$+ 0,36$
» » $+ \text{Sr Cl}^2$ » »		$+ 0,37$
» » $+ \text{Ca Cl}^2$ » »		$+ 0,48$
» » $+ \text{Mg Cl}^2$ » »		$+ 0,48$
» » $+ \text{Zn Cl}^2$ » »		$+ 0,75$
» » $+ \text{Cd Cl}^2$ » »		$+ 0,38$

IV.

$\text{Hg Cy}^2 (1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}}) + 2 \text{K Br} (1^{\text{mol}} = 2^{\text{lit}}), \text{dégage} \dots\dots$	Cal	$+ 0,82$
» » $+ 2 \text{Na Br}$ » »		$+ 0,77$
» » $+ 2 \text{Az H}^4 \text{Br}$ » »		$+ 0,84$
» » $+ 2 \text{Li Br}$ » »		$+ 1,00$
» » $+ \text{Ba Br}^2 (1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$ » »		$+ 1,01$
» » $+ \text{Sr Br}^2$ » »		$+ 1,01$
» » $+ \text{Ca Br}^2$ » »		$+ 1,00$
» » $+ \text{Mg Br}^2$ » »		$+ 1,04$
» » $+ \text{Zn Br}^2$ » »		$+ 1,10$
» » $+ \text{Cd Br}^2$ » »		$+ 0,60$

V.

Hg Cy ² (1 ^{mol} = 8 ^{lit})	+ 2 KI (1 ^{mol} = 2 ^{lit}),	dégage.....	+ 3,80
»	+ 2 Na I	»	+ 3,82
»	+ 2 Az H ¹ I	»	+ 3,35
»	+ 2 Li I	»	+ 3,84
»	+ Ba I ² (1 ^{mol} = 4 ^{lit})	»	+ 3,80
»	+ Sr I ²	»	+ 3,81
»	+ Ca I ²	»	+ 3,84
»	+ Mg I ²	»	+ 3,82
»	+ Cd I ²	»	+ 1,63

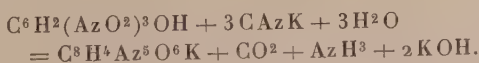
CHAPITRE V.

CARACTÈRES QUI PERMETTENT DE DIFFÉRENCIER
LE CYANOGENÈ UNI AU MERCURE DU CYANOGENÈ COMBINÉ
AUX MÉTAUX ALCALINS, ALCALINO-TERREUX, ETC.

I. — ACTION DE L'ACIDE PICRIQUE ET DES PICRATES SUR LES CYANURES
MÉTALLIQUES.

On sait que Hlasiwetz a montré qu'en chauffant l'acide picrique avec du cyanure de potassium dissous dans l'eau, on obtient de magnifiques matières colorantes rouges, dues à la formation d'isopurpurate de potassium.

D'après ce savant, l'équation de la réaction est la suivante :



On sait aussi qu'à la suite de la découverte, par M. Armand Gautier, des carbylamines, composés représentant une fonction nouvelle et obtenus en faisant réagir un iodure alcoolique sur le cyanure d'argent (le cyanure de mercure en fournit également en notable quantité), les chimistes se sont demandé si les cyanures métalliques proprement dits (d'argent, de mercure, de cuivre, de

zinc, etc.) n'étaient pas des dérivés d'un radical cyanogène isomérique de celui qui existe dans les cyanures alcalins; ces derniers, en réagissant sur les chlorures alcooliques, donnant des cyanures alcooliques vrais, isomériques des carbylamines de M. Gautier. Ce savant, à l'aide de nombreuses expériences, montra qu'il n'en était rien et que tous les cyanures, alcalins ou métalliques, contenaient un même radical. Il ajoutait qu'il était possible que certains cyanures métalliques, comme ceux d'argent et de mercure, fussent dérivés d'un type plus condensé que celui auquel appartiennent les cyanures alcalins, alcalino-terreux, et que c'était là une question que la Thermochimie éclaircirait. (A. Gautier, *Annales de Chim. et de Phys.*, 1869.)

Cette prévision de M. Gautier s'est réalisée.

En effet, l'étude thermochimique des combinaisons cyanogénées a conduit M. Berthelot à considérer les cyanures de mercure et d'argent comme n'appartenant pas au même type que celui des cyanures alcalins et alcalino-terreux.

Ces considérations m'ont suggéré l'idée de faire réagir l'acide picrique et les picrates sur les cyanures métalliques, afin de savoir quels sont ceux d'entre eux qui sont susceptibles de donner des isopurpurates, et d'appliquer ensuite cette réaction différentielle à l'examen de la constitution des dissolutions salines obtenues en opposant au cyanure de mercure les sels de potassium, de sodium, de lithium, etc.

J'ai étudié d'une façon méthodique l'action de l'acide picrique et des picrates sur les cyanures de potassium, de sodium, d'ammonium, de lithium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de zinc, de cadmium, de cuivre, d'argent et de mercure.

L'expérience m'a montré que :

1° Les cyanures d'argent, de mercure, de cuivre ne

réagissent pas sur l'acide picrique ou les picrates, pour donner des isopurpurates ;

2° Les cyanures des métaux alcalins, alcalino-terreux de zinc, de cadmium, donnent, au contraire, dans les mêmes conditions, une belle coloration rouge, caractéristique de la formation des isopurpurates ;

3° Le cyanure de zinc (que j'ai étudié d'une façon spéciale, parce qu'on le place quelquefois à côté des cyanures de mercure et d'argent) réagit plus lentement que les cyanures alcalins. Avec le picrate d'ammoniaque, il donne de l'isopurpurate d'ammoniaque ; avec l'acide picrique un mélange d'isopurpurate de zinc et d'isopurpurate d'ammoniaque.

L'examen des données thermochimiques montre que, dans l'action de l'acide picrique et des picrates sur les cyanures métalliques, il y a formation d'isopurpurates toutes les fois que l'acide picrique déplace l'acide cyanhydrique du cyanure mis en réaction ; tandis que cette formation n'a pas lieu lorsque c'est l'acide cyanhydrique qui déplace l'acide picrique, ces déplacements inverses étant prévus et vérifiés d'après les valeurs thermiques de neutralisation.

Ainsi, avec le cyanure de zinc, par exemple, le calcul donne

$$\begin{aligned} \text{Zn Cy diss.} + 2 \text{C}^6 \text{H}^2 (\text{AzO}^2)^3 \text{OH diss.} \\ = [\text{C}^6 \text{H}^2 (\text{AzO}^2)^3 \text{O}]^2 \text{Zn diss.} + 2 \text{H Cy diss.} \text{ dégage } + 5^{\text{Cal}}, 88 \end{aligned}$$

Le cyanure de zinc engendre, en effet, des isopurpurates.

Il en est de même du cyanure de potassium, pour lequel la différence thermique calculée est plus considérable encore, $+ 21^{\text{Cal}}, 4$, etc.

Au contraire, avec le cyanure de mercure, la réaction

$$\begin{aligned} \text{Hg Cy}^2 \text{ diss.} + 2 \text{C}^6 \text{H}^2 (\text{AzO}^2)^3 \text{OH diss.} \\ = [\text{C}^6 \text{H}^2 (\text{AzO}^2)^3 \text{O}]^2 \text{Hg diss.} + 2 \text{H Cy diss.} \text{ absorbe } - 24^{\text{Cal}}, 3 \end{aligned}$$

L'expérience montre, en effet, que dans ce cas il n'y a pas réaction, et il ne se forme pas d'isopurpurate.

J'ajouterai que les cyanures de mercure, de cuivre, d'argent sont indécomposables par une solution d'acide picrique, même bouillante, et ils ne forment pas d'isopurpurates.

L'action des picrates sur les cyanures fournit donc une première méthode chimique pour distinguer, au sein d'une dissolution, le cyanogène uni au mercure du même radical combiné au potassium, au sodium, etc.

En l'utilisant, nous verrons comment il convient de l'appliquer.

II. — RÉACTIONS ENTRE LES SELS DE CUIVRE ET LES CYANURES MÉTALLIQUES.

L'action qu'exercent les sels de cuivre sur le cyanure de potassium a été étudiée par Gmelin, par Bolard, etc. Ces savants ont constaté qu'il y a double décomposition. Il se produit un précipité de cyanure cuivrique qui se dédouble en cyanure cuivreux-cuivrique. Ce dernier se décompose à son tour en cyanure cuivreux et cyanogène aussitôt que la température s'élève.

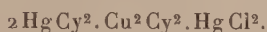
Un excès de cyanure de potassium redissout le cyanure de cuivre. Il se forme des sels doubles dont la composition varie avec les conditions de l'expérience.

Les mêmes idées qui m'avaient fait instituer les expériences sur l'acide picrique, que je viens d'exposer, m'ont conduit à examiner l'action des sels de cuivre sur les divers cyanures, et d'une manière toute spéciale l'action sur le cyanure de mercure.

1. *Cyanure de mercure et chlorure cuivrique.*

A. A une solution bouillante de cyanure de mercure on ajoute du chlorure cuivrique par petites quantités

(deux molécules de CuCl^2 pour trois molécules de HgCy^2). La liqueur noircit, il y a dégagement de cyanogène et formation d'un précipité lilas, puis la liqueur s'éclaircit. On cesse immédiatement de chauffer, le précipité est jeté sur un filtre et lavé avec de l'eau froide. Séché à 100° il répond à la formule



Voici mes analyses :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	62,96	63,15
Cu.....	13,21	13,36
Cy.....	15,82	15,99
Cl.....	7,28	7,47

Ce corps est décomposable par l'eau bouillante qui, à la longue, le transforme en cyanure cuivreux. Il est décomposable par l'ammoniaque. Le microscope montre qu'il a une structure cristalline.

La réaction qui l'a engendré est la suivante :



B. Quand, dans une solution concentrée et bouillante de chlorure cuivrique, on verse une solution faible de cyanure de mercure (CuCl^2 étant toujours en excès) il y a dégagement de cyanogène et formation de cyanure cuivreux. On a alors



C. A une solution concentrée de cyanure de mercure, maintenue à une température inférieure à 25° , on ajoute du chlorure cuivrique par petites portions (une molécule de CuCl^2 pour deux molécules de HgCy^2). Dans la liqueur ainsi obtenue, on dissout une nouvelle quantité de cyanure de mercure, puis de chlorure cuivrique en léger excès et le liquide filtré est plongé dans un mélange réfrigérant. Au

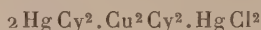
bout de quelques heures, il se dépose de petites aiguilles bleues, transparentes, répondant à la formule



L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Hg	53,25	53,59
Cy.....	13,84	13,93
Cu.....	8,16	8,49
Cl.....	9,11	9,51
H ² O	»	14,48

C'est un corps efflorescent, très soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. Sa solution aqueuse est facilement décomposée sous l'influence de la chaleur. Il y a dégagement de cyanogène et formation du corps



plus ou moins mêlé à du cyanure cuivreux.

D. Si, à basse température, on fait agir le chlorure cuivrique en grand excès sur le cyanure de mercure, on obtient des cristaux verts très durs. Leur composition est représentée par la formule



Voici les analyses :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	40,27	40,48
Cy.....	10,20	10,52
Cu.....	12,70	12,85
Cl.....	14,24	14,37
H ² O	»	21,78

C'est un corps assez soluble dans l'eau, mais moins que le composé $2 \text{Hg Cy}^2. \text{Cu Cl}^2. 6 \text{H}^2 \text{O}$. Il est également soluble dans l'ammoniaque. Quand on porte rapidement sa solution à l'ébullition, on obtient le précipité fleur de

pêcher dont j'ai parlé précédemment, tandis que du chlorure de cuivre et du chlorure de mercure restent en solution.

2. *Cyanure de mercure et bromure cuivrique.*

A. A chaud et en suivant le même mode opératoire qu'avec le chlorure, il se produit du cyanure cuivreux quand CuBr^2 est en excès; dans le cas contraire, on obtient un précipité lilas répondant à la formule



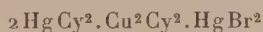
Voici mes analyses :

	Trouvé.	Théorie.
Hg.....	57,40	57,52
Cu.....	12,21	12,17
Br.....	15,15	15,34
Az.....	8,10	8,65
C.....	6,94	6,90

La réaction suivante a eu lieu :



Chauffé avec un grand excès d'eau, le composé



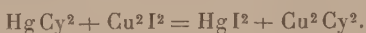
perd du cyanure et du bromure de mercure et se transforme en cyanure cuivreux.

B. Dans une solution refroidie de cyanure de mercure on verse du bromure cuivrique, la liqueur s'échauffe et il se fait un léger précipité, mélange de $2\text{HgCy}^2.\text{Cu}^2\text{Cy}^2.\text{HgBr}^2$ et de Cu^2Cy^2 . On filtre et l'on refroidit le liquide obtenu. Il se dépose des cristaux bleus et verts enchevêtrés et souillés par le corps $2\text{HgCy}^2.\text{Cu}^2\text{Cy}^2.\text{HgBr}^2$. Ces cristaux, que je n'ai pu isoler en quantité suffisante et à l'état de pureté nécessaire pour qu'il me soit possible de fixer exac-

tement leur composition, sont des hydrates des combinaisons $2\text{HgCy}^2 \cdot \text{CuBr}^2$ et $\text{HgCy}^2 \cdot \text{CuBr}^2$.

3. *Cyanure de mercure et iodure cuivreux.*

Quand, sur une solution de cyanure de mercure, on fait agir l'iodure cuivreux, soit à chaud, soit à froid, il y a double décomposition



On voit que tout le mercure est précipité à l'état d'iodure et le cuivre à l'état de cyanure, de sorte que l'eau qui surnage le précipité ne tient plus en dissolution que la très petite quantité d'iodure mercurique qu'elle est susceptible de dissoudre.

4. *Cyanure de mercure et sels oxygénés de cuivre.*

A chaud comme à froid, il ne se produit pas de cyanure de cuivre, et il ne se dégage pas de cyanogène quand une solution de cyanure de mercure est additionnée de sulfate, d'azotate, de picrate ou d'acétate de cuivre.

5. *Cyanure d'argent et sels de cuivre.*

A. Lorsqu'on maintient à l'ébullition une solution de chlorure ou de bromure cuivrique tenant en suspension du cyanure d'argent, il y a réaction et dégagement de cyanogène. Quand le sel de cuivre est en excès on a



B. Le cyanure d'argent peut être chauffé pendant plusieurs heures avec des solutions de sulfate ou d'azotate de cuivre, sans que l'on constate d'attaque sensible.

6. *Action des sels de cuivre sur les cyanures des métaux alcalins, alcalino-terreux, de magnésium, de cadmium, de zinc.*

Les sels halogénés et oxygénés de cuivre en excès réagissent à chaud et à froid sur les cyanures des métaux alcalins, alcalino-terreux, de magnésium, de cadmium, de zinc. Il se forme du cyanure cuivrique qui se décompose en dégageant du cyanogène. La réaction est plus énergique avec les sels halogénés qu'avec les sels oxygénés. Je n'ai jamais constaté, dans l'action des sels halogénés de cuivre sur ces cyanures, la formation de chlorocyanures ou de bromocyanures du même ordre que ceux obtenus dans l'action des mêmes sels sur le cyanure de mercure ou sur celui d'argent.

En résumé, ces expériences montrent :

1° Que le cyanure de mercure, lorsqu'il est en présence des sels oxygénés de cuivre, sulfate, nitrate, acétate, ne donne pas lieu à une double décomposition.

D'après les lois de Berthollet, il devrait se produire entre les sels en présence (qui sont solubles) une double décomposition qui engendrerait du cyanure de cuivre insoluble. Ces exceptions aux lois de Berthollet ne peuvent être attribuées à la formation de combinaisons moléculaires qui interviendraient pour modifier le phénomène.

2° A froid, les chlorure et bromure cuivriques se conduisent comme les sels oxygénés.

3° A chaud, il y a double décomposition, dégagement de cyanogène et formation, suivant les conditions dans lesquelles les expériences sont faites, de cyanure cuivreux ou de chlorocyanure ou de bromocyanures, tels que



4° Dans le cas de l'iodure cuivreux, il y a double décomposition.

Avec les chlorure et bromure cuivreux, rien à froid. A chaud, réaction quand on opère avec le bromure.

5° Les cyanures des métaux alcalins, alcalino-terreux, de magnésium, de zinc, de cadmium, donnent toujours lieu à une double décomposition lorsqu'ils sont en présence d'un sel de cuivre.

La réaction est plus énergique avec les sels halogénés, et dans ce cas on ne constate pas la formation de chlorocyanures ou de bromocyanures comme il s'en produit quand on opère avec le cyanure de mercure.

6° Le cyanure d'argent se conduit comme le cyanure de mercure.

7° J'ajouterai que j'ai vérifié que les sels de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse se conduisent comme les sels de cuivre.

Ces diverses réactions nous fournissent une seconde méthode pour distinguer au sein d'une dissolution le cyanogène uni au mercure du même radical combiné aux métaux alcalins ou alcalino-terreux.

CHAPITRE VI.

CONSTITUTION DES SYSTÈMES SALINS OBTENUS EN OPPOSANT AU CYANURE DE MERCURE LES SELS DES MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

1. Considérons une dissolution contenant deux sels en proportions équivalentes, soient les deux sels $M'R^2$ et $M_1'R_1^2$. Au sein d'une semblable dissolution peuvent exister les systèmes



Dans la grande majorité des cas, ces deux systèmes prennent naissance simultanément et dans un rapport dépendant des sels et des conditions de l'expérience, dilution et température. Quand l'un de ces systèmes types existe seul, il communique à la dissolution considérée un ensemble

de propriétés qui la caractérise et, pour ne citer qu'un exemple, c'est ainsi, comme nous venons de le voir, qu'une dissolution, au sein de laquelle le cyanogène sera uni au mercure, jouira de propriétés très différentes de celles d'une liqueur qui contiendra le même radical combiné aux métaux alcalins et alcalino-terreux. Dans le premier cas, nous aurons en dissolution un composé cyanogéné ne donnant pas d'isopurpurates avec les picrates, n'obéissant pas aux lois de Berthollet, n'agissant pas sur la teinture de tournesol, tous caractères contraires à ceux qu'il nous est donné d'observer avec le second groupe de composés.

J'ajouterai que les discussions relatives aux solutions obtenues en ajoutant à la liqueur considérée un excès de l'un des sels constituants rentrent dans les cas généraux que je viens d'envisager.

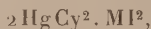
Ceci posé, je vais étudier la constitution des systèmes salins obtenus en opposant au cyanure de mercure les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux. Pour cela, j'utiliserai les résultats que j'ai obtenus en recherchant les caractères distinctifs du cyanogène uni au mercure du même radical combiné au potassium, au sodium, au lithium, etc. Les données thermiques que nous avons déterminées nous permettront de discuter et d'interpréter les conclusions que nous aurons été conduit à formuler.

I. — CYANURE DE MERCURE ET IODURES.

a. Dans un tube à essai, on verse 10^{cc} de la solution à étudier et on l'additionne d'une petite quantité de picrate de la même base que celle de l'iodure que l'on a fait réagir sur le cyanure de mercure. Puis ce tube est plongé dans un bain d'eau chauffé vers 30°. On constate ainsi que les solutions des iodocyanures de potassium, de sodium, d'ammonium, de lithium, de baryum, de strontium,

de calcium, de magnésium, de cadmium prennent instantanément la teinte rouge caractéristique de la formation des isopurpurates; ce qui indique qu'elles contiennent une notable proportion de cyanogène non uni au mercure, et en combinaison avec le potassium, le sodium, etc.

b. Lorsqu'on traite les dissolutions des iodocyanures par une solution étendue de sulfate de cuivre, il y a immédiatement et simultanément précipitation d'iodure mercurique jaune et de cyanure cuivrique; ce dernier se décompose en cyanure cuivreux et cyanogène. Cette réaction montre que, dans les iodocyanures, l'iodure mercurique est à l'état jaune; elle conduit également, quant à leur constitution, à la même conclusion que la précédente. En effet, si les iodocyanures étaient des sels doubles tels que



il y aurait d'abord formation d'un précipité d'iodure de cuivre qui, ensuite, donnerait lieu à une double décomposition avec le cyanure de mercure pour engendrer du cyanure cuivrique et de l'iodure mercurique.

c. Ces mêmes solutions bleussent énergiquement le papier rouge de tournesol, même à froid, ce qui conduit aux mêmes conclusions. On sait, en effet, que le cyanure de mercure n'agit pas sur la teinture de tournesol, ce qui le distingue des cyanures des métaux alcalins et alcalino-terreux qui ramènent au bleu la teinture rouge.

d. Les acides les plus faibles décomposent instantanément les iodocyanures soit solides, soit dissous; il y a immédiatement mise en liberté d'iodure mercurique et d'acide cyanhydrique.

e. La plupart des iodocyanures sont des corps très altérables qui se décomposent spontanément, surtout au contact de l'air, avec production d'iodure mercurique.

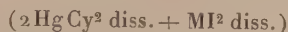
f. Lorsqu'on chauffe ces sels avec précaution, ils dégagent de l'eau, de l'acide cyanhydrique (ce dernier en proportion variable, très abondant avec les sels de magnésium, d'ammonium, de cadmium) et ils fournissent immédiatement un sublimé d'iodure mercurique. Si l'on élève la température, il y a fusion du sel, sublimation abondante d'iodure mercurique et de mercure, puis dégagement de cyanogène et formation, sur les parois du tube, d'iodure mercurieux. Le dégagement d'acide cyanhydrique et la formation d'iodure mercurique, bien avant la température à laquelle le sel triple est décomposé avec formation de mercure et de cyanogène, montrent que l'on a affaire à des composés plus complexes que ceux qui résulteraient simplement de l'union de 2HgCy^2 avec MI^2 .

Tous ces faits montrent, sans aucun doute possible, que les systèmes salins, obtenus en opposant au cyanure de mercure les iodures des métaux alcalins et alcalino-terreux, sont du type



tant dans l'état solide que dans l'état dissous.

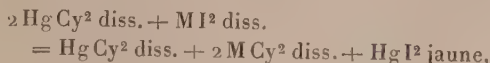
Discussion thermochimique. — Nous avons trouvé que la réaction



dégageait

- + 4,5 ^{Cal} dans le cas de l'iodure d'ammonium;
- + 5,3 pour les iodures de sodium, de baryum, de magnésium;
- + 5,4 pour l'iodure de potassium;
- + 5,5 dans le cas du lithium, du calcium, du strontium.

Mais nous venons de voir qu'au sein de ces dissolutions il se produisait des doubles décompositions telles que



lesquelles absorbent

- $\overset{\text{Cal}}{-9,1}$ dans le cas du potassium, du baryum, du magnésium;
 $\overset{\text{Cal}}{-9,3}$ » du sodium, du lithium, du strontium, du calcium;
 $\overset{\text{Cal}}{-10,0}$ » de l'ammonium.

Il en résulte que la formation des iocyanures dissous, calculée à partir du cyanure de mercure dissous, du cyanure alcalin ou alcalino-terreux, générateur également dissous et de l'iodure mercurique jaune, dégage

- $\overset{\text{Cal}}{+14,4}$ pour les sels de baryum, de magnésium;
 $\overset{\text{Cal}}{+14,5}$ » » potassium, ammonium;
 $\overset{\text{Cal}}{+14,6}$ » le sel de sodium;
 $\overset{\text{Cal}}{+14,8}$ » les sels de lithium, calcium, strontium.

Soit $+14^{\text{Cal}},6$ en moyenne, les différences avec les valeurs extrêmes étant de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience.

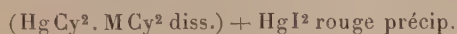
Mais comme la formation des cyanures doubles dissous $\text{HgCy}^2\text{MCy}^2$, calculée de la même façon, dégage

- $12^{\text{Cal}},4$ pour les sels de potassium, sodium, ammonium, baryum, magnésium;
 $12^{\text{Cal}},6$ pour les sels de lithium, calcium, strontium;

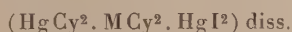
on en conclut que l'union de ces cyanures doubles avec l'iodure mercurique jaune dégage $+2^{\text{Cal}},15$ en moyenne.

Ce nombre $+2^{\text{Cal}},15$ explique la facile décomposition des iocyanures en cyanures doubles mercurico-potassique, mercurico-sodique, mercurico-ammonique, etc., et iodure mercurique rouge. En effet, la transformation d'une molécule d'iodure jaune en iodure rouge dégage $+3^{\text{Cal}},0$ et l'union de cette molécule d'iodure jaune avec les cyanures doubles mercurico-alcalins ou mercurico-alcalino-terreux dégage $+2^{\text{Cal}},15$ seulement; aussi cette

dernière combinaison ne se produit qu'à la faveur de la chaleur dégagée par l'hydratation des iodocyanures, et elle est très instable, le système



l'emportant de près de 1^{Cal}, 0 sur le système



II. — CYANURE DE MERCURE ET BROMURES.

a. A la température de 30°, les solutions des bromocyanures, additionnées du picrate de la même base que celle du bromure que l'on a fait réagir sur le cyanure de mercure, n'engendrent pas immédiatement d'isopurpurates, contrairement à ce qui se produit avec les iodocyanures. A la longue, ces liqueurs prennent une légère teinte rouge. Ces faits montrent que, dans ces solutions, la plus grande partie du cyanogène reste unie au mercure, c'est-à-dire qu'elles contiennent principalement des sels doubles du type



et une petite quantité des sels triples



Le même réactif permet de constater que la proportion du système



croît avec la température.

b. Les solutions des bromocyanures bleuissent légèrement, même à froid, le tournesol (le phénomène est bien moins marqué qu'avec les iodocyanures et n'est pas, comme avec ces derniers, instantané), ce qui indique qu'elles contiennent une petite quantité de cyanogène non uni au mercure, et en combinaison avec le potas-

sium, le sodium, etc., suivant la nature de la solution étudiée.

c. L'action des sels de cuivre sur ces sels conduit aux mêmes conclusions.

d. Les bromocyanures étant chauffés doucement, dégagent de la vapeur d'eau et fondent; ils ne fournissent pas d'abord de sublimé de bromure mercurique, mais si l'on chauffe plus fort, ils noircissent, quelques-uns (ceux de lithium, de baryum, calcium, etc.) dégagent de nouveau de la vapeur d'eau en même temps que du mercure et du cyanogène, et il se sublime du cyanure et du bromure mercurique, mais surtout du bromure mercurieux engendré par réaction complexe. On voit que la décomposition pyrogénée de ces composés est bien différente de celle des iodocyanures.

Discussion thermique. — La discussion thermochimique de ces réactions conduit aux mêmes conclusions, c'est-à-dire que les liqueurs examinées sont constituées en grande partie par le système $2\text{HgCy}^2.\text{MBr}^2$. Ainsi la transformation (2HgCy^2 dissous + MBr^2 dissous) en HgCy^2 dissous + MCy^2 dissous + HgBr^2 dissous absorberait en moyenne $-21^{\text{Cal}},7$, quantité qui devrait être compensée par la formation des cyanures doubles $\text{HgCy}^2.\text{MCy}^2$, soit $+12^{\text{Cal}},5$, et par leur union avec HgBr^2 qui devrait dégager $+8^{\text{Cal}},3$. Un pareil effet thermique est en opposition avec les faits suivants :

Pour les sels doubles engendrés par les sels de mercure, on a constaté que les chaleurs de formation des combinaisons iodées étaient toujours supérieures à celles des composés bromés, plus fortes elles-mêmes que celles des dérivés chlorés. Or, nous avons trouvé que l'union de l'iodure mercurique jaune avec les cyanures doubles mercurico-alcalins ou mercurico-alcalino-terreux dégage $+2^{\text{Cal}},15$. Le bromure mercurique, en s'unissant avec les mêmes cyanures doubles, devrait donc dégager une

quantité de chaleur inférieure à $+2^{\text{Cal}}, 15$, et, par suite, la formation des sels triples $\text{HgCy}^2.\text{MCy}^2.\text{HgBr}^2$ diss., calculée à partir du cyanure de mercure dissous et du bromure de sodium dissous, se ferait avec une absorption de chaleur de $-6^{\text{Cal}}, 0$ au minimum. L'expérience nous a montré, au contraire, que cette réaction dégageait $+1^{\text{Cal}}, 1$. La discussion thermique confirme donc les conclusions déduites des propriétés chimiques des dissolutions étudiées.

III. — CYANURE DE MERCURE ET CHLORURES.

a. A la température de 30° les solutions des chlorocyanures ne fournissent pas avec les picrates la teinte rouge caractéristique de la formation des isopurpurates. Presque tout le cyanogène qu'elles contiennent est donc uni au mercure.

En portant à l'ébullition ces solutions, après les avoir additionnées d'une petite quantité du picrate correspondant, on constate, au bout de quelques instants, la production d'une très légère teinte rouge. Ce fait montre que, sous l'influence de la chaleur, la très faible dose du système triple $\text{HgCy}^2.\text{MCy}^2.\text{HgCl}^2$, que pouvait renfermer la liqueur, a été augmentée. Les expériences suivantes permettent de faire ressortir cette action de la chaleur. Le sel double se décompose à chaud en engendrant du sel triple.

b. Chauffons séparément des solutions de cyanure de mercure, d'une part, et d'un chlorure, d'autre part; un papier de tournesol rouge, plongé dans ces liqueurs, conserve sa teinte. Mêlons les dissolutions : le papier devient bleu, comme cela se produit avec les dissolutions qui contiennent les cyanures alcalins ou alcalino-terreux; à froid rien de semblable ne se produit, ce qui montre que sous l'influence de la chaleur une certaine quantité de cyanure alcalin ou alcalino-terreux a été engendrée.

c. Les sulfates ou azotates de cuivre ne produisent pas de précipité immédiat dans les solutions des chlorocyanures, ce qui indique qu'elles ne renferment pas une dose notable de cyanogène non combiné au mercure.

d. Vis-à-vis la chaleur, les chlorocyanures se conduisent comme les bromocyanures et se distinguent nettement des iodocyanures.

Discussion thermique. — La transformation de



absorberait $-33^{\text{Cal}}, 15$ dans l'état dissous, quantité qui devrait être compensée par la formation des cyanures doubles $\text{HgCy}^2 \cdot \text{MCy}^2$, soit $+12^{\text{Cal}}, 5$, et par leur union avec HgCl^2 qui devrait alors dégager $+21^{\text{Cal}}, 0$.

Un pareil effet thermique est en contradiction, et avec tous les faits observés pour les combinaisons du même genre, et avec les propriétés de ces composés. Ceux-ci, comme les bromocyanures, sont décomposés par la dialyse, tandis que les iodocyanures, les cyanures doubles ne le sont pas. Or la chaleur de formation de ces derniers, stables en dissolution, est égale à $+12^{\text{Cal}}, 5$ seulement. Les chlorocyanures sont donc des sels doubles.

IV. — CYANURE DE MERCURE ET FLUORURES, NITRATES, SULFATES, ETC.

Les mêmes moyens d'investigation m'ont permis de constater que :

Les fluorures, les sulfates, les azotates, les carbonates, les acétates, les picrates de potassium, de sodium, etc. ne font pas la double décomposition avec le cyanure de mercure.

V. — CYANURE DE MERCURE ET SULFURES.

Double décomposition complète.

2. En résumé, ces expériences montrent que :

Les fluorures, les azotates, les sulfates, les carbonates, les acétates, les picrates des métaux alcalins et alcalino-terreux ne font pas la double décomposition avec le cyanure de mercure. Les chlorures et les bromures se conduisent de même, il y a néanmoins un très léger échange réciproque des bases et des acides, plus marqué pour les bromures que pour les chlorures. Avec les iodures, double décomposition réglée par la production maxima des sels triples $\text{HgCy}^2 \cdot \text{MCy}^2 \cdot \text{HgI}^2$. Avec les sulfures doubles, décomposition complète. Ces résultats conduisent à la relation suivante :

Lorsqu'on oppose, au sein d'une dissolution, le cyanure de mercure à un sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, il y a double décomposition plus ou moins complète si l'acide générateur du sel qui est en présence du cyanure de mercure, déplace l'acide cyanhydrique vis-à-vis de l'oxyde mercurique. Dans le cas contraire, il ne se produit pas, en proportion notable, d'échange réciproque des acides et des bases.

Ainsi les acides sulfhydrique et iodhydrique déplacent l'acide cyanhydrique vis-à-vis l'oxyde de mercure, avec mise en liberté de $17^{\text{Cal}}, 7$ pour le premier et de $15^{\text{Cal}}, 4$ pour le second. Il y a, en effet, double décomposition entre leurs sels et le cyanure de mercure.

Au contraire, pour les sels qui ne font pas la double décomposition, l'acide cyanhydrique déplace leur acide générateur vis-à-vis l'oxyde mercurique. Cette relation est d'autant plus rigoureuse que la différence thermique entre les chaleurs de neutralisation est plus grande. On remarquera qu'elle ne pouvait être prévue *a priori*, puisque, dans le cas des iodures, la double décomposition absorbe $-9^{\text{Cal}}, 3$, et que c'est la chaleur dégagée par la formation des sels triples $\text{HgCy}^2 \cdot \text{MCy}^2 \cdot \text{HgI}^2$ qui intervient pour produire et régler le phénomène.

J'ajouterai que je n'ai jamais réussi à obtenir de combinaisons du cyanure de mercure avec les fluorures, les sulfates et les nitrates alcalins et alcalino-terreux, composés pour lesquels il n'y a pas trace de double décomposition. *Il semble donc que l'union du cyanure de mercure avec les sels alcalins ou alcalino-terreux dérivés des acides métalloïdiques ne puisse être réalisée par voie humide que s'il y a un échange réciproque, même très faible, des bases et des acides générateurs de chacun des sels en présence.*

CONCLUSIONS.

I. Dans la première partie de ce travail, consacrée aux principaux sels de mercure, j'ai mesuré la chaleur de combinaison du mercure avec le brome et avec l'iode libres. Des nombres que j'ai obtenus, on déduit, pour la chaleur d'oxydation du mercure, des valeurs très concordantes.

J'ai déterminé ensuite les chaleurs de formation des chlorure, bromure, iodure et oxyde mercurieux.

Puis, j'ai mesuré les effets thermiques qui accompagnent les transformations isomériques du bioxyde de mercure jaune en bioxyde rouge; celles du sulfure mercurique noir en sulfure mercurique rouge amorphe ou cristallisé, ainsi que la métamorphose de l'iodure mercurieux jaune-vert en iodure jaune.

J'ai fait l'étude thermique des sulfates et azotates mercuriques neutres et tribasiques; celle des sulfate, nitrate et acétate mercurieux, ainsi que celle du picrate mercurique, sel que j'ai dû d'abord examiner au point de vue chimique. Les méthodes que j'ai employées pour obtenir les principales données thermiques qui concernent ces divers sels m'ont permis d'étudier les déplacements réciproques qui se produisent entre leurs acides générateurs opposés les uns aux autres, vis-à-vis des oxydes de mer-

cure. J'ai été ainsi conduit à formuler les conclusions suivantes :

Tandis que les acides sulfurique, nitrique, picrique, acétique, opposés à l'acide cyanhydrique vis-à-vis de la potasse, le déplacent dans la dissolution même et sans précipitation, avec des dégagements de chaleur considérables qui répondent à la prépondérance thermique de ces acides vis-à-vis de cette base; au contraire, vis-à-vis de l'oxyde de mercure, c'est l'acide cyanhydrique, même très étendu, qui déplace complètement l'acide sulfurique l'acide nitrique, l'acide picrique, etc.

Les acides sulfurique, nitrique, picrique, acétique sont également déplacés d'une manière complète, ou sensiblement, par les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, vis-à-vis à des oxydes de mercure.

J'ai aussi constaté que la formation d'un sulfate acide de mercure, contrairement à ce qui arrive avec les sulfates alcalins dissous, dégage de la chaleur.

J'ai examiné ensuite la dissociation, par l'eau, du sulfate et de l'azotate mercuriques neutres, j'ai constaté que :

Dans l'action de l'eau sur le sulfate de mercure, de toutes les réactions possibles, c'est celle qui dégage le plus de chaleur qui se produit : ce qui explique pourquoi ce sel est décomposé par l'eau en acide libre et sel basique, réaction exothermique, tandis qu'elle serait endothermique avec les sels alcalins ou métalliques que l'eau ne décompose pas; ces derniers, du reste, s'unissent de préférence à l'oxyde d'hydrogène pour donner des hydrates stables, tandis que le sulfate de mercure se combine avec un excès d'oxyde pour donner un sel basique très stable;

Dans la dissociation, par l'eau, de l'azotate mercurique neutre, de toutes les réactions possibles, c'est celle qui est la moins endothermique qui se produit;

Pour le sulfate comme pour le nitrate, le maximum thermique correspond à la formation d'une liqueur saturée

de sel basique; c'est ce que M. Ditte a observé directement.

II. Dans la seconde partie de ce travail, j'ai déterminé d'abord les principales données thermiques relatives aux combinaisons du cyanure de mercure avec les sels halogénés des métaux alcalins, alcalino-terreux, de zinc, de cadmium; ce qui m'a obligé à reprendre, au préalable, l'étude chimique de ces composés.

J'ai défini les conditions les plus avantageuses de leur production, j'ai rectifié les formules proposées pour certains de ces corps; j'ai dû aussi, pour compléter les diverses séries de sels que j'étudiais, préparer un certain nombre de combinaisons nouvelles.

J'ai déterminé ensuite certaines données thermiques qui n'interviennent pas directement dans le calcul de la chaleur de formation des chlorocyanures, des bromocyanures et des iodocyanures, mais qui sont indispensables pour discuter la constitution de ces composés.

C'est ainsi que j'ai mesuré les quantités de chaleur mises en liberté par la formation, dans l'état dissous, des combinaisons du cyanure de mercure avec les cyanures alcalins et alcalino-terreux. J'ai aussi déterminé les effets thermiques qui accompagnent le mélange d'une dissolution de cyanure mercurique avec les solutions des chlorures, bromures, iodures de potassium, sodium, etc. Ces divers sels étant mis en présence dans des proportions différentes de celles qui caractérisent les chlorocyanures, les bromocyanures et les iodocyanures. Les résultats obtenus au cours de l'étude thermochimique des principales combinaisons du cyanure de mercure et l'examen, à l'aide de la dialyse, de la dissociation par l'eau, de ces composés, m'ont permis de formuler les conclusions suivantes, qui ont un caractère général comme je le montrerai dans un autre Mémoire.

Les sels doubles que forme le cyanure de mercure en s'unissant aux cyanures des métaux alcalins et alcalino-

terreux, ont sensiblement même chaleur de formation dans l'état dissous. Ils ne sont pas dissociables par la dialyse. Ces caractères permettent de les considérer comme étant engendrés par un acide complexe : l'acide mercuro-cyanhydrique, composé qui n'existe pas à l'état libre; mais c'est ici le lieu de remarquer que l'on ne réussit pas davantage à isoler l'acide carbonique CO^3H^2 sans pour cela qu'il vienne à l'esprit de considérer les carbonates comme étant des sels d'une constitution spéciale. Ces cyanures doubles dérivés du mercure, et les ferrocyanures, les ferricyanures, etc. (que tous les chimistes s'accordent à considérer comme dérivés de radicaux complexes) se distinguent donc les uns des autres moins par la différence de leur arrangement moléculaire que par une stabilité plus ou moins grande. On observe, du reste, des caractères distinctifs du même genre entre les sels simples engendrés soit par l'union d'une même base avec des acides plus ou moins forts ou, inversement, par la combinaison d'un même acide avec des bases différentes. Les iodocyanures se conduisent comme les cyanures doubles. Ils contiennent, du reste, ces derniers dans leur molécule. Les bromocyanures ont des chaleurs de formation dans l'état dissous, qui sont très voisines ($1^{\text{Cal}}, 25$ pour les sels dérivés des métaux alcalino-terreux, et $+1^{\text{Cal}}, 0$ pour les composés engendrés par les bromures alcalins). Ils sont décomposables par la dialyse.

Les chaleurs de formation des chlorocyanures dissous, tout en étant du même ordre de grandeur, varient sans règle. Ces sels sont entièrement dissociables par la dialyse.

Les effets thermiques qui accompagnent la formation de ces divers composés solides sont considérables, plus grands pour les iodocyanures que pour les bromocyanures, qui l'emportent sur les chlorocyanures.

La comparaison des chaleurs de dissolution de ces combinaisons fournit des résultats dignes d'intérêt; je les

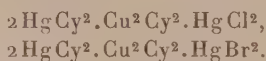
développerai dans un autre Mémoire consacré aux relations qui existent entre les propriétés thermiques des sels doubles.

J'ai ensuite cherché des réactifs qui permettent, au sein d'une dissolution, de reconnaître le cyanogène uni au mercure du même radical combiné aux métaux alcalins et alcalino-terreux.

J'ai d'abord examiné l'action sur les cyanures de l'acide picrique et des picrates. Les résultats que j'ai obtenus m'ont conduit à formuler la règle suivante :

Lorsque l'acide picrique ou un picrate se trouve en présence d'un cyanure métallique, il y a réaction et formation d'isopurpurate toutes les fois que l'acide picrique déplace l'acide cyanhydrique du cyanure mis en réaction, tandis que cette formation n'a pas lieu lorsque c'est l'acide cyanhydrique qui déplace l'acide picrique; ces déplacements inverses étant prévus et vérifiés d'après les valeurs thermiques de neutralisation.

J'ai ensuite étudié les réactions qui s'exercent entre le cyanure de mercure et les sels de cuivre (que j'ai examinés d'une façon spéciale), de zinc, de manganèse, etc., en un mot, les sels des métaux dont les cyanures sont insolubles. J'ai signalé toute une série d'exceptions aux lois de Berthollet, exceptions qui ne sont pas dues à la formation de combinaisons moléculaires. Au cours de cette étude, j'ai découvert des combinaisons du cyanure de mercure appartenant à un type nouveau ; ce sont les composés



J'ai également obtenu, avec les sels de cuivre, des chlorocyanures et des bromocyanures normaux tels que $2\text{Hg Cy}^2.\text{Cu Cl}^2.6\text{H}^2\text{O}$; $\text{Hg Cy}^2.\text{Cu Cl}^2.\text{CH}^3\text{O} \dots$

J'ai ensuite appliqué tous ces résultats chimiques et thermiques à l'étude de la constitution des dissolutions

obtenues, en opposant au cyanure de mercure les principaux sels des métaux alcalins et alcalino-terreux. J'ai trouvé que les réactions qui se produisaient entre ces divers sels obéissaient à la loi suivante :

Lorsqu'on oppose, au sein d'une dissolution, le cyanure de mercure à un sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, il y a double décomposition plus ou moins complète si l'acide générateur du sel, qui est en présence du cyanure de mercure, déplace l'acide cyanhydrique vis-à-vis l'oxyde mercurique. Dans le cas contraire, il ne se produit pas, en proportion notable, d'échange réciproque des acides et des bases.

J'ai fait une autre remarque très digne d'intérêt :

L'union du cyanure de mercure avec un sel ne peut être réalisée, par voie humide, que s'il y a un échange réciproque, même très faible, des bases et des acides générateurs de chacun des sels en présence.

L'étude spéciale que j'ai faite des iodocyanures, des bromocyanures et des chlorocyanures, m'a montré que les iodocyanures sont, tant dans l'état solide que dans l'état dissous, des sels triples du type



Les dissolutions des bromocyanures contiennent des sels doubles du type $2\text{HgCy}^2.\text{MBr}^2.n\text{H}^2\text{O}$, avec une certaine proportion du sel triple isomère



dont on peut augmenter la dose par la chaleur.

Les chlorocyanures dissous sont des sels doubles tels que $2\text{HgCy}^2.\text{MCl}^2.n\text{H}^2\text{O}$. Sous l'influence de la chaleur, ils se transforment partiellement en sels triples isomériques $\text{HgCy}^2.\text{MCy}^2.\text{HgCl}^2.n\text{H}^2\text{O}$, composés qui existent déjà à froid, en très faible quantité, dans la liqueur.

Dans l'état solide, les chlorocyanures et les bromocyanures constituent des édifices complexes tendant plutôt vers le système double.

PRINCIPALES DONNÉES THERMIQUES DÉTERMINÉES DANS CE TRAVAIL.

SELS DE MERCURE.

I. — Chaleurs de formation à partir des éléments pris dans leur état actuel.

		Solide.	Dissous.
		Cal	Cal
Chlorure mercurique.....	Hg Cl ²	53,3	50,3
» mercureux.....	Hg ² Cl ²	62,65	»
Bromure mercurique.....	Hg Br ²	40,6	37,2
» mercureux.....	Hg ² Br ²	49,1	»
Iodure mercurique rouge.....	Hg I ²	25,2	»
» » jaune.....	Hg I ²	22,2	»
» mercureux jaune.....	Hg ² I ²	28,85	»
» » jaune vert.....	Hg ² I ²	28,55	»
Oxyde mercurique jaune ou rouge..	Hg O	21,5	»
» mercureux précipité.....	Hg ² O	22,2	»
Sulfure mercurique noir amorphe...	Hg S	10,6	»
» » rouge cristallisé.	Hg S	10,9	»
» » rouge amorphe..	Hg S	10,84	»
Sélénure mercurique cristallisé....	Hg Se	2,20	»
» » amorphe.....	Hg Se	6,66	»
Cyanure mercurique.....	Hg Cy ²	12,7	9,7
Sulfate mercurique neutre.....	Hg SO ⁴	165,1	»
» » tribasique.....	3 Hg O. SO ³	218,9	»
» mercureux neutre.....	Hg ² SO ⁴	175,0	»
Azotate mercurique neutre.....	Hg(AzO ³) ² . $\frac{1}{2}$ H ² O (1)	57,4	»
» » tribasique.....	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ Hg O. Az}^2\text{O}^5 \\ + \text{H}^2\text{O (1)} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 108,1 \end{array} \right\}$	»
» mercureux neutre.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg}^2(\text{AzO}^3)^2 \\ + 2 \text{H}^2\text{O (1)} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 69,4 \end{array} \right\}$	»
Picrate mercurique hydraté.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg}[\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{O}]^2 \\ + 4 \text{H}^2\text{O (1)} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 53,8 \end{array} \right\}$	»
» » anhydre.....	Hg[C ⁶ H ² (AzO ²) ³ O] ²	46,1	»
Acétate mercurique anhydre.....	Hg(C ² H ³ O ²) ²	196,9	193,1
» mercureux.....	Hg ² (C ² H ³ O ²) ²	202,1	»

(1) Formation calculée à partir de l'eau liquide et pour les autres constituants à partir des éléments.

II. — Chaleurs de dissolution dans leur acide générateur
des sels oxygénés de mercure.

Hg SO ⁴ sol. + 4 SO ³ H ² (1 ^{mol} = 4 ^{lit}), dégage.....	+ 4,9
3 Hg O. SO ³ sol. + 25 SO ³ H ² (1 ^{mol} = 4 ^{lit}), dégage.....	+ 9,2
Hg (Az O ³) ² $\frac{1}{2}$ H ² O sol. + 4 Az O ³ H, absorbe.....	— 0,7
3 Hg O. (Az ² O ⁵) H ² O sol. + 20 Az O ³ H étendu, dégage.	+ 3,8
Hg ² (Az O ³) ² . 2 H ² O sol. + Az O ³ H étendu, absorbe..	— 12,4

 III. — Effets thermiques qui accompagnent les principales
métamorphoses des composés mercuriels.

Hg I ² jaune	en devenant Hg I ² rouge (Berthelot)	Cal
	dégage....	+ 3,0
Hg ² I ² jaune vert	» Hg ² I ² jaune.....	+ 0,3
Hg O jaune	» Hg O rouge.....	+ 0,0
Hg S noir amorphe	» Hg S rouge amorphe..	+ 0,24
»	» » cristallisé.	+ 0,30
Hg S rouge amorphe	» » cristallisé.	+ 0,06
Hg Se amorphe	» Hg Se cristallisé, abs ^{be} .	— 4,46

Hg SO ⁴ sol. +	un grand excès eau, dégage..	Cal
Hg (Az O ³) ² $\frac{1}{2}$ H ² O sol. +	» absorbe.	— 1,2
Hg O SO ³ sol. + 2 Hg O sol. = 3 Hg O SO ³ sol., dégage.		+ 10,8
Hg O. Az ² O ⁵ $\frac{1}{2}$ H ² O sol. + 2 Hg O sol. + $\frac{1}{2}$ H ² O liq.		
= 3 Hg O. (Az ² O ⁵) HO sol., dégage.....		+ 8,1

Hg Cl ² sol.	+ Hg liq. = Hg ² Cl ² sol.,	dégage	Cal
Hg Br ² sol.	+ Hg liq. = Hg ² Br ² sol.,	»	+ 9,35
Hg I ² jaune	+ Hg liq. = Hg ² I ² jaune,	»	+ 8,50
Hg O sol.	+ Hg liq. = Hg ² O sol.,	»	+ 6,65
Hg SO ⁴ sol.	+ Hg liq. = Hg ² SO ⁴ sol.,	»	+ 0,70
Hg (C ² H ³ O ²) ² sol. + Hg liq. = Hg ² (C ² H ³ O ²) ² sol.,	»		+ 9,90
Nitrate mercurique (1) en devenant nitrate mercureux.			+ 5,20
			+ 9,30

(1) Le nitrate mercurique et le nitrate mercureux étant dans des états d'hydratation différents, on a pris, pour la comparaison, leurs chaleurs de formation calculées à partir de éléments pris dans leur état actuel et de l'eau solide.

COMBINAISONS DU CYANURE DE MERCURE.

	Solide.	Dissous.	Chaleur de dissolution.
	Cal	Cal	Cal
2 Hg Cy ² . 2 KI $\frac{1}{2}$ H ² O.....	+13,7	+ 5,4	—24,8
Hg Cy ² . 2 C Cy ² . Hg I ² . $\frac{1}{2}$ H ² O.....	+30,5	+14,5	—24,8
2 Hg Cy ² . 2 Na I. 4 H ² O.....	+24,7	+ 5,3	—22,8
Hg Cy ² . 2 Na Cy ² . Hg I ² . 4 H ² O.....	+33,4	+14,6	+22,8
2 Hg Cy ² . 2 Az H ⁺ I. $\frac{1}{2}$ H ² O.....	+15,0	+ 4,5	—23,5
Hg Cy ² . 2 Az H ⁺ Cy Hg I ² . $\frac{1}{2}$ H ² O.....	+29,8	+14,5	—23,5
2 Hg Cy ² . 2 Li I. 7 H ² O.....	+50,0	+ 5,5	—20,7
Hg Cy ² . 2 Li Cy. Hg I ² . 7 H ² O.....	»	+14,8	—20,7
2 Hg Cy ² . Ba I ² . 6 H ² O.....	+31,6	+ 5,3	—22,0
Hg Cy ² . Ba Cy ² . Hg I ² . 6 H ² O.....	+35,0	+14,4	—22,0
2 Hg Cy ² . Sr I ² . 7 H ² O.....	+41,8	+ 5,6	—21,8
Hg Cy ² . Sr Cy ² . Hg I ² . 7 H ² O.....	»	+14,8	—21,8
2 Hg Cy ² . Ca I ² . 7 H ² O.....	+49,5	+ 5,6	—22,4
Hg Cy ² . Ca Cy ² . Hg I ² . 7 H ² O.....	»	+14,8	—22,4
2 Hg Cy ² . Mg I ² . 8 H ² O.....	+69,1	+ 5,3	—20,0
Hg Cy ² . Mg Cy ² . Hg I ² . 8 H ² O.....	»	+14,4	—20,0
2 Hg Cy ² . Cd I ² . 8 H ² O.....	+17,3	+ 2,0	—22,3
Hg Cy ² . Cd Cy ² . Hg I ² . 8 H ² O.....	»	»	—22,3
2 Hg Cy ² . 2 K Br. 3 H ² O.....	+12,5	+ 1,0	—25,4
2 Hg Cy ² . 2 Na Br. 4 H ² O.....	+18,5	+ 0,98	—24,14
2 Hg Cy ² . 2 Az H ⁺ Br. 2 H ² O.....	+ 7,23	+ 1,06	—20,97
2 Hg Cy ² . 2 Li Br. 7 H ² O.....	+36,26	+ 1,25	—18,31
2 Hg Cy ² . Ba Br ² . 6 H ² O.....	+20,27	+ 1,29	—20,98
2 Hg Cy ² . Sr Br ² . 6 H ² O.....	+29,84	+ 1,24	—18,60
2 Hg Cy ² . Ca Br ² . 7 H ² O.....	+40,47	+ 1,25	—19,82
2 Hg Cy ² . Mg Br ² . 8 H ² O.....	+54,71	+ 1,44	—15,97
2 Hg Cy ² . Zn Br ² . 8 H ² O.....	+31,15	+ 1,33	—20,82
2 Hg Cy ² . Cd Br ²	»	+ 0,72	»
Hg Cy ² . Cd Br ² . 3 H ² O.....	+10,5	+ 0,60	—12,5
Hg Cy ² . 2 K Cl. 2 H ² O.....	+ 6,0	+ 0,3	—20,8
2 Hg Cy ² . 2 Na Cl. 2,5 H ² O.....	+ 7,95	+ 0,33	—16,2
2 Hg Cy ² . 2 Az H ⁺ Cl. 1,5 H ² O.....	+ 1,50	+ 0,38	—15,8
2 Hg Cy ² . 2 Li Cl. n H ² O.....	»	+ 0,44	»
2 Hg Cy ² . Ba Cl ² . 5 H ² O.....	+13,55	+ 0,45	—17,1
2 Hg Cy ² . Sr Cl ² . 6 H ² O.....	+21,25	+ 0,45	—15,8
2 Hg Cy ² . Ca Cl ² . 6 H ² O.....	+26,5	+ 0,53	—14,6
2 Hg Cy ² . Mg Cl ² . 6 H ² O.....	+40,8	+ 0,55	—10,3
2 Hg Cy ² . Zn Cl ² . 7 H ² O.....	+23,9	+ 0,90	—13,4
2 Hg Cy ² . Cd Cl ²	»	0,53	»
Hg Cy ² . Cd Cl ² . 2 H ² O.....	+ 6,48	+ 0,38	— 9,3

Si l'on désigne par M'a un métal alcalin et par M''at un métal alcalino-terreux, on a

2Hg Cy^2	$(1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}})$	$+ 2\text{M'a Cy}$	$(1^{\text{mol}} = 2^{\text{lit}})$	dégage...	$+ 14,18$	Cal
2Hg Cy^2	$(1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}})$	$+ 2\text{M''at Cy}^2$	$(1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$	» ...	$+ 14,24$	
Hg Cy^2	$(1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}})$	$+ 2\text{Ma Cy}$	$(1^{\text{mol}} = 2^{\text{lit}})$	» ...	$+ 12,4$	
Hg Cy^2	»	$+ \text{Mat Cy}^2$	$(1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$	» ...	$+ 12,6$	
Hg Cy^2	»	$+ 2\text{Ma I}$	$(1^{\text{mol}} = 2^{\text{lit}})$	» ...	$+ 3,80$	
Hg Cy^2	»	$+ \text{Mat I}^2$	$(1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$	» ...	$+ 3,82$	
Hg Cy^2	»	$+ 2\text{Ma Br}$	$(1^{\text{mol}} = 2^{\text{lit}})$	» ...	$+ 1,00$	
Hg Cy^2	»	$+ \text{Mat Br}^2$	$(1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$	» ...	$+ 1,25$	
Hg Cy^2	»	$+ 2\text{Ma Cl}$	$(1^{\text{mol}} = 2^{\text{lit}})$	» ...	$+ 0,24$	
Hg Cy^2	»	$+ \text{Mat Cl}^2$	$(1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$	» ...	$+ 0,40$	
Hg Cy^2	»	$+ \text{Cd I}^2$	$(1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$	» ...	$+ 1,63$	
Hg Cy^2	»	$+ \text{Cd Br}^2$	$(1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$	» ...	$+ 0,60$	
Hg Cy^2	»	$+ \text{Cd Cl}^2$	$(1^{\text{mol}} = 4^{\text{lit}})$	» ...	$+ 0,38$	

Vu et approuvé :

Paris, le 23 décembre 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 23 décembre 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Thermochimie et dialyse.

Vu et approuvé :

Paris, le 23 décembre 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 23 décembre 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GANTHIER-VILLARS ET FILS,
23010 Quai des Grands-Augustins, 55.
